



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Modele entropowe w opisie dynamiki molekularnej cieczy poddanych zmianom temperatury i ciśnienia w pobliżu przejścia do fazy szklistej

Author: Elżbieta Masiewicz

Citation style: Masiewicz Elżbieta. (2015). Modele entropowe w opisie dynamiki molekularnej cieczy poddanych zmianom temperatury i ciśnienia w pobliżu przejścia do fazy szklistej. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

INSTYTUT FIZYKI

ZAKŁAD BIOFIZYKI I FIZYKI MOLEKULARNEJ

PRACA DOKTORSKA

**MODELE ENTROPOWE W OPISIE DYNAMIKI
MOLEKULARNEJ CIECZY PODDANYCH ZMIANOM
TEMPERATURY I CIŚNIENIA W POBLIŻU
PRZEJŚCIA DO FAZY SZKLISTEJ**

mgr ELŻBIETA MASIEWICZ

promotor pracy
prof. dr hab. MARIAN PALUCH

promotor pomocniczy
dr ANDRZEJ GRZYBOWSKI

KATOWICE 2015

*Pragnę serdecznie podziękować
promotorowi
panu **prof. dr. hab. Marianowi Paluchowi**
oraz
promotorowi pomocniczemu
panu **dr. Andrzejowi Grzybowskiemu**
za życzliwość, ogromne wsparcie merytoryczne,
wszechstronną pomoc oraz poświęcony czas.*

SPIIS TREŚCI

1. WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ PRACY DOKTORSKIEJ.	4
2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ	6
3. WSTĘP	7
4. OMÓWIENIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH	13
4.1. KRUCHOŚĆ CIECZY FORMUJĄCYCH FAZĘ SZKLISTĄ – UNIWERSALNE REGUŁY W KONTEKŚCIE TERMODYNAMICZNEGO SKALOWANIA	13
4.2. STRUKTURALNE CZASY RELAKSACJI, ENTROPIA KONFIGURACYJNA I SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE – REPREZENTACJA T-V MODELU ADAMA-GIBBSA	18
4.3. TEMPERATUROWO-OBJĘTOŚCIOWA REPREZENTACJA ENTROPOWEGO MODELU MYEGA.....	24
5. WYKAZ ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH	27
5.1. ARTYKUŁ NAUKOWY A1	27
5.2. ARTYKUŁ NAUKOWY A2	35
5.3. ARTYKUŁ NAUKOWY A3	49
6. PODSUMOWANIE.....	56
7. BIBLIOGRAFIA	58

1. WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ PRACY DOKTORSKIEJ

Niniejsza rozprawa doktorska pt. „Modele entropowe w opisie dynamiki molekularnej cieczy poddanych zmianom temperatury i ciśnienia w pobliżu przejścia do fazy szklistej” stanowi zbiór trzech artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych, znajdujących się na liście filadelfijskiej [A1-A3]:

L.p.	Publikacja	str.	Aktualny „Impact Factor” czasopisma	Aktualna liczba punktów MNiSW czasopisma
A1	M. Paluch, <u>E. Masiewicz</u> , A. Grzybowski, S. Pawlus, J. Pionteck, Z. Wojnarowska <i>General rules prospected for the liquid fragility in various material groups and different thermodynamic conditions.</i> J. Chem. Phys. 141, 134507-1-134507-7 (2014)	7	3.017	35
A2	<u>E. Masiewicz</u> , A. Grzybowski, K. Grzybowska, S. Pawlus, J. Pionteck, M. Paluch <i>Adam-Gibbs model in the density scaling regime and its implications for the configurational entropy scaling.</i> Scientific Reports 5, 13998 (2015)	13	5.578	40
A3	<u>E. Masiewicz</u> , A. Grzybowski, A. P. Sokolov, M. Paluch <i>Temperature–Volume Entropic Model for Viscosities and Structural Relaxation Times of Glass Formers.</i> J. Phys. Chem. Lett. 3, 2643–2648 (2012)	6	7.458	40

Lista artykułów naukowych nie związanych bezpośrednio ani nie włączonych do niniejszej rozprawy doktorskiej:

B1. Z. Wojnarowska, K. Grzybowska, L. Hawelek, A. Swiety-Pospiech, E. Masiewicz, M. Paluch, W. Sawicki, A. Chmielewska, P. Bujak, J. Markowski. *Molecular Dynamics Studies on the Water Mixtures of Pharmaceutically Important Ionic Liquid Lidocaine HCl*. **Mol. Pharmaceutics**, 9 (5), 1250–1261 (2012).

B2. K. Koperwas, A. Grzybowski, S. N. Tripathy, E. Masiewicz, M. Paluch. *Thermodynamic consequences of the kinetic nature of the glass transition*. **Scientific Reports** 5, 17782 (2015).

2. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO PRACY BADAWCZEJ

Podstawę niniejszej pracy doktorskiej stanowią artykuły naukowe A1-A3. Głównym celem przeprowadzonych badań było sformułowanie nowych równań stanowiących rozszerzenie temperaturowo-objętościowe wybranych modeli entropowych, opisujących dynamikę molekularną cieczy przechłodzonych w pobliżu przejścia szklistego oraz sprawdzenie możliwości skalowania termodynamicznego w tych modelach [A2,A3]. Dodatkowo, sformułowanie uniwersalnych reguł określających własności parametru kruchości w różnych warunkach termodynamicznych [A1], pozwoliło na weryfikację wyprowadzonych równań modeli AG(T,V) i MYEGA(T,V).

3. WSTĘP

Zjawisko formowania fazy szklistej jest jednym z najbardziej intrygujących i ważnych zagadnień współczesnej fizyki materii skondensowanej. Znajduje ono odzwierciedlenie nie tylko w termodynamicznych aspektach przejścia do fazy szklistej związanych z zachowaniem się ciepła właściwego czy współczynnika rozszerzalności termicznej, ale również ma ogromny wpływ na samą dynamikę molekularną cieczy. W pobliżu przejścia między fazą przechłodzoną a szklistą, obserwuje się wiele interesujących, także nowych, własności dynamiki molekularnej¹. Chociaż od kilku dziesięcioleci prowadzone są intensywne badania w tej dziedzinie, zarówno z eksperymentalnego jak i teoretycznego punktu widzenia, wciąż dynamika prostych i złożonych układów molekularnych dostarcza wielu nowych pytań o naturę zjawiska formowania fazy szklistej. Wiele uwagi poświęca się stworzeniu teorii, która by w sposób spójny i kompleksowy wyjaśniła wszystkie doświadczalnie obserwowane zjawiska zachodzące w cieczach przechłodzonych i szklach.

Wraz z obniżaniem temperatury cieczy, może ulec ona transformacji do stanu stałego na dwa sposoby: w sposób nieciągły do stanu krystalicznego lub w sposób ciągły do stanu amorficznego (szkła). Transformacja ta zależy od szybkości chłodzenia badanej cieczy, czyli zmiany temperatury T w jednostce czasu t , $\dot{T} = \frac{dT}{dt}$. Obrazuje to zależność objętości właściwej cieczy od temperatury, gdzie nagły skok lub zmiana nachylenia krzywej $V(T)$ dobrze określa moment przejścia fazowego.

W miarę obniżania temperatury, po osiągnięciu pewnej charakterystycznej temperatury krzepnięcia T_m , lub nieznacznym jej przekroczeniu, ciecz zwykle ulega krystalizacji. Występuje to przy niezbyt dużych szybkościach chłodzenia, tak aby centra krystalizacji mogły się w pełni uformować i rozrosnąć. Zazwyczaj przy przejściu ciecz-kryształ w T_m obserwuje się nagłe, nieciągłe zmniejszenie objętości substancji do objętości kryształu (nieciągłość zależności $V(T)$). Nie jest to jednak regułą, bowiem najbardziej znanym przykładem odstępstwa jest woda, której objętość rośnie podczas krystalizacji.

Ze względu na fakt, iż krystalizacja jest procesem powolnym, możliwe jest jej uniknięcie poprzez gwałtowne obniżenie T . Zaobserwowano, że przy dostatecznie dużych wartościach \dot{T} , czas potrzebny do zapoczątkowania krystalizacji jest zbyt długi w porównaniu z czasem

chłodzenia. Dlatego, w tych właśnie warunkach możliwe jest przechłodzenie cieczy poniżej temperatury T_m , przy jednoczesnym zachowaniu własności fazy ciekłej będącej w równowadze wewnętrznej. Ciecz znajdującą się w stanie przechłodzonym w przedziale temperatur między T_m a temperaturą zeszklenia T_g (gdzie $T_g < T_m$) nazywamy cieczą przechłodzoną, której jednak nie należy jeszcze utożsamiać z fazą szklaną. Dopiero w efekcie dalszego chłodzenia, gdy przechłodzona ciecz osiągnie temperaturę niższą od T_g , ulega transformacji do stanu amorficznego, zwanego szkłem. Oczywiście, otrzymanie fazy szklistej ściśle determinowane jest rodzajem cieczy i szybkością jej chłodzenia. Przejście obszaru cieczy przechłodzonej powinno nastąpić w czasie wystarczająco krótkim, tak aby nie wystąpiła nukleacja a następnie wzrost centrów krystalizacji. Dlatego z mikroskopowego punktu widzenia, szkło należy rozumieć jako stan, w którym nastąpiło znaczne ograniczenie ruchu molekuł. Położenia równowagi atomów nie tworzą translacyjnie niezmienniczej struktury a w ich ułożeniu brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Częsteczki tworzące szkło ułożone są bardziej chaotycznie, strukturą przypominając raczej ciecz niż kryształ. Niemniej jednak, położenia atomów w szkłe nie są przypadkowe, bowiem można zauważyć istnienie dużej korelacji w lokalnym ułożeniu tych atomów, choćby ze względu na fakt, że każdy z nich ma tę samą liczbę najbliższych sąsiadów w niemal tej samej odległości od siebie. Świadczy to o wysokim stopniu uporządkowania bliskiego zasięgu.

Przemiana ciecz-szkło widoczna jest w punkcie, w którym występuje charakterystyczna zmiana nachylenia krzywej $V(T)$ w pobliżu temperatury zeszklenia T_g . W punkcie tym, nie występuje nieciągłość jak w przypadku przejścia fazowego ciecz-kryształ. Gdy temperatura cieczy przechłodzonej staje się niższa od T_g , obserwowane są jedynie niewielkie zmiany jej objętości właściwej. Świadczy o tym zauważalnie mniejsza wartość współczynnika izobarycznej rozszerzalności cieplnej $\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ dla szkła, niż dla cieczy przechłodzonej.

Doświadczalnie wykazano, że objętość i entropia zmieniają się wraz z temperaturą, w pobliżu T_g , w sposób ciągły. Natomiast zarówno współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha_p(T)$ jak i ciepło właściwe $C_p(T)$ wzrastają skokowo w wąskim przedziale temperatur. Sugeruje to, że przejście ciecz-szkło mogłoby być traktowane jako przejście fazowe II rodzaju w ujęciu Ehrenfesta, ponieważ występuje pewne podobieństwo w przebiegu temperaturowej zależności funkcji termodynamicznych dla obu tych przemian. Mimo, że $\alpha_p(T)$ i $C_p(T)$

zmieniają swoje wartości w otoczeniu T_g to zmiany te nie są nagłe, lecz ciągłe, ale rozmyte. Dla zależności $\alpha_p(T)$ lub $C_p(T)$ w jednej dobrze zdefiniowanej temperaturze nie tworzy się skokowa nieciągłość, jak być powinno w przypadku przejścia fazowego II rodzaju. Dlatego często przejście między cieczą przechłodzoną a szkłem określa się jako rozmyte przejście fazowe drugiego rodzaju. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na kinetyczny aspekt przejścia ciecz-szkło, przemawiający na korzyść powyższych rozważań. Mianowicie, temperatura T_g nie zależy wyłącznie od warunków termodynamicznych w jakich znajduje się układ, ale zależy również od eksperymentalnego tempa chłodzenia (lub grzania) układu do danego stanu termodynamicznego. Istotnie, temperatura T_g nie jest stała lecz wraz ze zmniejszaniem tempa chłodzenia jej wartość przesuwana się w stronę niższych temperatur. Ta charakterystyczna cecha przejścia ciecz-szkło związana jest z temperaturową zależnością strukturalnych czasów relaksacji $\tau_\alpha(T)$. Te czasy niezbędne są do tego, aby molekuly cieczy przechłodzonej, poruszające się tym wolniej im układ poddawany jest działaniu niższych temperatur, mogły na powrót osiągnąć nowy stan równowagi odpowiadający niższej T . Gdy temperatura cieczy jest obniżana aż do temperatury bliskiej T_g to τ_α staje się porównywalny ze skalą czasową eksperymentu. Pomimo długich τ_α możliwe jest przegrupowanie cząsteczek do nowego stanu równowagi. Jednak w miarę dalszego obniżania temperatury poniżej T_g czas potrzebny do zmiany konfiguracji molekuł staje się znacząco dłuższy od rzeczywistego czasu eksperymentu ($\tau_\alpha(T) > t$). Z praktycznego punktu widzenia, struktura cieczy jest „zamrożona”, a atomy znajdują się w dobrze określonych położeniach równowagi, wokół których oscylują. A zatem, w $T < T_g$ równowagowe rozmieszczenie cząstek nie jest możliwe, a o strukturze szkła decyduje nierównowagowy stan układu przeniesionego z temperatury $T > T_g$ do temperatury $T < T_g$, czyniąc tym samym szkło, pod względem uporządkowania cząsteczek, stanem zachowującym własności fazy ciekłej. Dlatego uważa się, że zeszklenie jest zjawiskiem czysto kinetycznym.

Jedną z charakterystycznych cech cieczy przechłodzonych jest znaczne spowolnienie jej dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia szklistego. Towarzyszy temu ciągły i gwałtowny spadek współczynnika dyfuzji oraz wzrost lepkości η i czasów relaksacji strukturalnej τ_α , tj. wielkości reprezentujących dynamiczne własności cieczy. Dla przykładu, czas relaksacji strukturalnej τ_α wydłuża się, przyjmując wartości rzędu pikosekund (typowej skali czasu potrzebnej do reorganizacji molekularnych w normalnym stanie ciekłym w pobliżu T_m) do

kilkuset sekund w pobliżu temperatury zeszklenia T_g . Temperaturowa ewolucja dynamiki molekularnej przy zbliżaniu się do temperatury zeszklenia T_g przebiega w pewien określony charakterystyczny sposób. Nie jest jednak jasne dlaczego właśnie zależność $\tau_\alpha(1/T)$ (lub $\eta(1/T)$) w pobliżu temperatury zeszklenia jest różna dla różnych substancji, nawet jeśli dane eksperymentalne zostaną przeskalowane względem T_g .

Wiadomo, że w fazie ciekłej, powyżej temperatury T_m , temperaturowa zależność czasów relaksacji może być interpretowana w oparciu o prawo Arrheniusa $\tau_\alpha(T) = \tau_A \exp(E_A/k_B T)$, ze stałą, temperaturowo niezależną energią aktywacji E_A i stałym współczynnikiem proporcjonalności τ_A^2 . Jednak z licznych badań eksperymentalnych wiadomo, że temperaturowa zależność czasów relaksacji strukturalnej τ_α (lub η), wraz z obniżaniem temperatury, stopniowo odbiega od tego prawa. Czasy α -relaksacji rosną znacznie szybciej z T niż przewiduje prawo Arrheniusa, wykazując tym samym zachowanie niearrheniusowskie¹⁻⁶. Ta niearrheniusowska zależność τ_α jest uważana za jedną z najbardziej charakterystycznych cech dynamiki molekularnej cieczy formujących fazę szklaną. Powyższa temperaturowa zależność czasów relaksacji czy lepkości może być analizowana w odniesieniu do koncepcji zaproponowanej przez C.A. Angella⁶, koncepcji „kruchości”. Kruchość m cieczy jest pojęciem powszechnie stosowanym, mającym na celu efektywne scharakteryzowanie, klasyfikację i uproszczenie opisu niestandardowego spowolnienia dynamiki molekularnej różnych cieczy przechłodzonych w sąsiedztwie przejścia szklanego. C.A. Angell na podstawie analizy zależności τ_α od T dla różnych cieczy w pobliżu ich przejścia do fazy szklanej wprowadził podział cieczy przechłodzonych na kruche („fragile”) i silne („strong”). Zgodnie z tą terminologią cieczy „silne” ujawniają prawie liniową temperaturową zależność logarytmu τ_α (lub η) wraz z T/T_g , gdzie ich proces relaksacji zbliżony jest do arrheniusowskiego. Podczas gdy, cieczy „kruche” wykazują silne zachowanie niearrheniusowskie.

Koncepcja kruchości jest użytecznym narzędziem charakterystyki dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych, lecz niewystarczającym. Pomimo wielu starań, wciąż nie istnieje ogólnie akceptowalna teoria, która potrafiłaby w sposób właściwy i kompleksowy wytłumaczyć oraz przewidzieć skomplikowane zachowanie dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia szklanego. W literaturze poświęcono wiele uwagi stworzeniu modelu łączącego termodynamiczne i kinetyczne aspekty przejścia między cieczą a szkłem. Wiele istniejących modeli, mających pochodzenie fenomenologiczne, nie jest w stanie, w zadowalający sposób

opisać niearrheniusowską zależność czasów relaksacji strukturalnej od temperatury. Zatem, zasadnym jest poszukiwanie wciąż nowych rozwiązań teoretycznych, aby w jak najlepszy sposób opisać tę ewolucję τ_α (lub η) w pełnej przestrzeni termodynamicznej dla różnego typu substancji, takich jak ciecze van der Waalsowskie, polimery, ciecze jonowe, czy ciecze z wiązaniami wodorowymi. Najbardziej znanym podejściem teoretycznym, w dalszym ciągu z powodzeniem wykorzystywanym do opisu oraz analizy dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych, jest podejście podkreślające rolę entropii w termodynamicznej ewolucji skali czasowej dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia szklistego. Zgodnie z powyższym, powszechnie stosowanymi modelami entropowymi są temperaturowe modele zaproponowane przez G. Adama i J. H. Gibbsa⁷, I. Avramova⁸ oraz J. C. Maura i współpracowników⁹ wraz z ich uogólnieniami umożliwiającymi badanie wspólnego wpływu zmian temperatury i ciśnienia¹⁰⁻¹² oraz temperatury i objętości (w przypadku modelu Avramova¹³ i MYEGA¹⁴) na proces formowania fazy szklistej.

Na przestrzeni dekady, poświęcono również wiele uwagi analizie dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych, w kontekście nowej i interesującej idei skalowania termodynamicznego¹⁵⁻²⁹. To alternatywne podejście stało się bardzo atrakcyjne ze względu na możliwość uniwersalnego opisu zjawisk relaksacyjnych dla wszystkich cieczy przechłodzonych za pomocą uogólnionego potencjału Lennarda-Jonesa³⁰, dobrze odzwierciedlającego oddziaływania van der Waalsa w gęstych układach. Ten istotny aspekt czyni ideę skalowania termodynamicznego niezwykle interesującą. Zgodnie z założeniami tej idei, wielkości dynamiczne zmierzone w różnych warunkach termodynamicznych mogą zostać przeskalowane na jedną wspólną krzywą, zgodnie z równaniem skalowania $\log_{10}x = f(T^{-1}V^{-\gamma})$ ^{25,26}. Należy zwrócić szczególną uwagę na wykładnik skalujący γ , który jest kluczowym parametrem potęgowego prawa skalowania gęstościowego. Wraz ze wzrostem wiedzy na temat podstaw skalowania termodynamicznego, bazując nie tylko na wynikach eksperymentalnych, ale również na symulacjach dynamiki molekularnej systemów lepkich pokazano, że γ jest stałą materiałową, niezależną od warunków termodynamicznych. Oprócz tego, opierając się na symulacjach dynamiki molekularnej, wykazano ścisły związek parametru γ z wykładnikiem γ_{IPL} efektywnego, krótkozasięgowego potencjału, $U_{eff}(r) = 4\epsilon(\sigma/r)^{3\gamma_{IPL}} - A_t$. Potencjał ten w bardzo dobry sposób przybliża uogólniony potencjał Lennarda-Jonesa, $U_{LJ}(r) \approx U_{eff}(r)$ w przypadku małych odległości

międzymolekularnych. $U_{eff}(r)$ jest kombinacją liniową małego, stałego (lub liniowego) przyciągającego tła A_t i dominującej części odzwierciedlającej oddziaływanie odpychające poprzez odwrotne prawo potęgowe IPL (*inverse power law* w j. ang.), zakładające proporcjonalność do „ $r^{-3\gamma_{IPL}}$ ”. To bezpośrednie utożsamienie obu wykładników czyni prawo skalowania termodynamicznego bardzo użytecznym narzędziem w analizie dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych.

4. OMÓWIENIE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH

4.1. KRUCHOŚĆ CIECZY FORMUJĄCYCH FAZĘ SZKLISTĄ – UNIWERSALNE REGUŁY W KONTEKŚCIE TERMODYNAMICZNEGO SKALOWANIA

Ważną wielkością charakteryzującą ciecze przechłodzone, obok temperatury przejścia szklistego T_g , jest wspomniana we wstępie kruchość. Podział jakościowy cieczy przechłodzonych na kruche i silne nawiązuje do szybkości z jaką struktura szkła powraca do stanu cieczy przy ponownym jej ogrzaniu. Miarą tego powrotu jest malejący czas relaksacji strukturalnej, zmieniający się w przedziale wartości od sekundowych do pikosekundowych. Niemniej jednak, aby ilościowo określić stopień tej degeneracji, najczęściej stosuje się tzw. parametr kruchości dynamicznej. Kruchość ta definiowana jest poniższym wzorem, określającym nachylenie (a dokładnie tangens kąta nachylenia stycznej do wykresu w danym punkcie) wykresu logarytmu czasów relaksacji strukturalnej τ_α lub lepkości η w temperaturze przejścia szklistego, $T = T_g$, w funkcji przeskalowanej odwrotności temperatury T_g/T

$$m = \left. \frac{d \log_{10} x}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}, \quad (4.1.1)$$

gdzie x jest τ_α lub η .

Analiza koncepcji kruchości, jako użytecznego narzędzia do opisu i lepszego zrozumienia zjawisk zachodzących przy przejściu szklistym, a także sformułowanie uniwersalnych reguł określających właściwości kruchości lub rządzących kruchością, stanowią podstawę artykułu A1.

Wśród dostępnych metod formowania fazy szklistej, najbardziej popularnym sposobem jest szybkie ochładzanie substancji. Niemniej jednak pokazano²⁴, że wyraźne spowolnienie dynamiki molekularnej obserwowane przy przejściu ciecz-szkło może być wywołane również na skutek izotermicznej kompresji cieczy przechłodzonej. Skoro z dynamicznego punktu widzenia, zarówno obniżanie temperatury jaki i podwyższanie ciśnienia prowadzą do gwałtownego wzrostu czasów relaksacji strukturalnej czy lepkości w pobliżu T_g , to T i P mogą być traktowane jako równorzędne zmienne termodynamiczne. Ciśnienie kontroluje szybkość przegrupowania cząsteczek poprzez zmianę jedynie odległości między

nimi. Oczekuje się więc, że kompresja powinna mieć istotny wpływ na dynamikę molekularną cieczy przechłodzonych, a w konsekwencji wpływać na formowanie się fazy szklistej. Dlatego również analiza koncepcji kruchości w kontekście zmiennej ciśnieniowej ma istotne znaczenie. Wprowadzenie kruchości, jako funkcji ciśnienia pociąga za sobą szereg dodatkowych pytań. Między innymi: czy podwyższone ciśnienie ma bezpośredni wpływ na kruchość cieczy? Jeżeli tak, to czy wraz ze wzrostem P , kruchość maleje czy rośnie? Czy istnieje uniwersalny wzór zachowań się kruchości zdefiniowanych w różnych warunkach termodynamicznych? W jakim stopniu rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych w cieczy określa ciśnieniowy charakter zależności $m(P)$? Jednocześnie, traktowanie ciśnienia jako niezależnej zmiennej termodynamicznej, pozwala na wprowadzenie parametru kruchości izotermicznej. Umożliwia to, uchwycenie zmian dynamiki molekularnej związanych wyłącznie z różnym upakowaniem molekuł w cieczy przechłodzonej. Nasuwa się więc dodatkowe pytanie: jaka powinna być właściwa definicja tej kruchości?

W artykule A1 udzielono odpowiedzi na powyższe pytania, analizując i interpretując dane eksperymentalne zaczerpnięte z literatury^{A3,31,32} oraz z wykonanych pomiarów izobarycznych i izotermicznych dla substancji należących do trzech grup materiałowych, takich jak:

- ciecze van der Waalsowskie (TEAC) – ciecze nie wykazujące tendencji do tworzenia żadnych asocjacji cząsteczek czy sieci cząsteczkowych, w których dominujące oddziaływanie międzycząsteczkowe opisane jest zmodyfikowanym potencjałem Lennarda-Jonsa, a cząsteczki oddziałują ze sobą bez specyficznych oddziaływań takich jak wiązania wodorowe czy oddziaływania jonowe,
- ciecze zasocjowane (DEET) – ciecze wykazujące tendencję do tworzenia wiązań wodorowych,
- ciecze jonowe ([BMIM][NTf₂]) – w których dominującą rolę odgrywają oddziaływania elektrostatyczne.

Na podstawie dużej liczby eksperymentalnych danych relaksacyjnych i wolumetrycznych szeroko prezentowanych w literaturze dla cieczy van der Waalsowskich wyciągnięto poniższe wnioski:

- KRUCHOŚĆ IZOBARYCZNA

Kruchość izobaryczna zdefiniowana jest w sposób podany w równaniu (4.1.1), z uwzględnieniem faktu, że kruchość ta liczona jest w stałym ciśnieniu

$$m_P^T = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}.$$

Opierając się na otrzymanych wartościach parametru kruchości dla TEAC w atmosferycznym i w podwyższonym ciśnieniu, należy stwierdzić, że kruchość izobaryczna systematycznie maleje wraz ze wzrostem ciśnienia. Im wyższe ciśnienie tym mniejszy stopień odchylenia czasów relaksacji strukturalnej od prawa Arrheniusa. Ten sam wpływ ciśnienia na kruchość potwierdzono dla wielu innych substancji van der waalsowskich^{31,32}. Bazując na wynikach eksperymentalnych, dla tej klasy substancji, w artykule A1 został sformułowany *postulat 1* dotyczący kruchości: „*Kompresja cieczy powoduje zmniejszenie wartości kruchości izobarycznej*”.

- KRUCHOŚĆ IZOTERMICZNA

Przez analogię do koncepcji kruchości izobarycznej, Cook i współpracownicy³³ wprowadzili parametr kruchości w stałej temperaturze, zwany *kruchością izotermiczną*

$$m_T^V = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(V_g/V)} \right|_{V=V_g}.$$

Wykreślenie eksperymentalnych czasów relaksacji w funkcji zredukowanej objętości właściwej, $\tau_\alpha(V_g/V)$, pokazuje, że wszystkie izotermy są przeskalowane względem jednej krzywej. Interpretacja tego wyniku jest oczywista. Tak przedstawione dane izotermiczne pokazują jednoznacznie, że kruchość izotermiczna jest niezależna od temperatury i jest stała wzdłuż linii $T_g(P)$. Oczekuje się, że taki trend będzie zachowany dla wszystkich cieczy van der waalsowskich. W konsekwencji, prowadzi to do sformułowania *postulatu 2*: „*Kruchość izotermiczna m_T^V jest niezmiennikiem dla danej substancji*”.

- KRUCHOŚĆ IZOCHORYCZNA

Dla pełnej dyskusji koncepcji kruchości, należy również wspomnieć o *kruchości izochorycznej*, będącej wyznacznikiem wkładu termicznego do czasów relaksacji

$$m_V^T = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}.$$

Parametr ten został wyznaczony w stałej objętości w oparciu o równanie (4.1.1). Analizując temperaturową zależność czasów relaksacji w stałej objętości, zgodnie z powyższą definicją, stwierdzono, że izochoryczna kruchość przyjmuje stałą wartość. Prowadzi to do sformułowania, ostatniego *postulatu 3*: „*Kruchość izochoryczna m_V^T jest niezmiennikiem dla danej substancji*”.

Uważa się, że wszystkie ciecze van der Waalsowskie spełniają reguły termodynamicznego skalowania, ponieważ jak dotąd w literaturze nie przedstawiono żadnego przykładu będącego odstępstwem od tej reguły. Przyjmuje się zatem, że jest to ich ogólna własność. Dlatego przeprowadzono również dyskusję na temat koncepcji kruchości właśnie w kontekście termodynamicznego skalowania, gdzie czasy relaksacji są funkcją zmiennej termodynamicznej TV^γ , $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$.

Ważną konsekwencją skalowania gęstościowego jest izochroniczna niezmienniczość m_T^V oraz m_V^T . Oznacza to, że obie te kruchości są niezależne od warunków termodynamicznych, zmieniających się wzdłuż izochrony definiowanej w pewnym stałym czasie relaksacji. Rozpatrując temperaturowo-objętościową reprezentację $\tau(T, V(T))$, pokazano, że kruchość izotermiczna m_T^V jest związana z kruchością izochoryczną m_V^T prostą relacją $m_T^V = \gamma m_V^T$. Podobnie przechodząc do reprezentacji temperaturowo-ciśnieniowej, $\tau(T, V(T, P))$, w łatwy sposób otrzymano relację wiążącą izobaryczną i izochoryczną kruchość: $m_P^T = m_V^T(1 + \gamma T_g \alpha_P(T_g))$. Należy podkreślić, że zgodnie z tą relacją, ciśnieniowa zależność kruchości m_P^T przedstawia jakościowo ten sam charakter co ciśnieniowa zależność iloczynu temperatury T_g i izobarycznej rozszerzalności objętościowej α_P . Iloczyn $T_g \alpha_P(T_g)$ maleje wraz ze wzrostem ciśnienia dla badanych materiałów. Słuszność tego stwierdzenia sprawdzono eksperymentalnie również w artykułach A1 i A3. Pokazuje to, że m_P^T maleje wraz ze wzrostem ciśnienia dla wszystkich materiałów, których dynamika molekularna spełnia prawo skalowania gęstościowego. Dowodzi to, że sformułowane postulaty kruchości są zgodne z prawem skalowania gęstościowego. Jest to kluczowy wniosek potwierdzający uniwersalność i zasadność powyższych postulatów.

W klasie cieczy zasocjowanych efekt kompresji ma znaczący wpływ na wiązania wodorowe, dlatego ten wpływ również powinien mieć odzwierciedlenie w stosowności zdefiniowanych powyżej reguł kruchości. Analizując izobaryczne zależności temperaturowe czasów relaksacji DEETa otrzymane w różnych ciśnieniach, pokazano, że kruchość izobaryczna rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Podobny trend pokazano w literaturze np. dla glicerolu czy glikolu propylenowego. W przypadku pozostałych dwóch kruchości, postulaty również nie są spełnione. Kruchość izotermiczna nie jest niezmiennicza, tylko maleje wraz ze wzrostem objętości, podczas gdy kruchość izochoryczna rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Odmienne zachowanie parametrów kruchości zbadanej cieczy zasocjowanej w porównaniu z cieczami van der Waalsa znajduje uzasadnienie w tym, że potęgowe prawo skalowania gęstościowego nie jest spełnione dla DEETa.

Natomiast analizując dane eksperymentalne dla [BMIM][NTf₂] wykazano, że prawo skalowania gęstościowego jest spełnione dla cieczy jonowych, a co za tym idzie m_T^V i m_V^T mają stałą wartość, a m_P^T maleje wraz ze wzrostem P. Zatem dla [BMIM][NTf₂] reguły kruchości są spełnione.

Reasumując, podwyższone ciśnienie ma bezpośredni wpływ na zachowanie się kruchości cieczy i to w określony, uniwersalny sposób – zgodnie z zaproponowanymi postulatami. W dużym stopniu bowiem, to rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych określa ciśnieniowy charakter kruchości. W szczególności dotyczy to cieczy van der waalsowskich jak i innych substancji spełniających reguły skalowania termodynamicznego, gdzie adekwatnym przykładem mogą być polimery lub ciecze jonowe.

4.2. STRUKTURALNE CZASY RELAKSACJI, ENTROPIA KONFIGURACYJNA I SKALOWANIE GĘSTOŚCIOWE – REPREZENTACJA T-V MODELU ADAMA-GIBBSA

Jednym z istotnych problemów fizyki materiałów tworzących fazę szklistą jest sformułowanie teorii, która by w sposób jednoznaczny wyjaśniła i przewidywała skomplikowane zachowanie dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych w pobliżu przejścia szklistego. Rozwiązań poszukuje się na etapie budowania modeli fizycznych czy rozwijania już istniejących, by w jak najlepszy sposób opisać niearrheniusowską zależność czasów relaksacji strukturalnej. Spośród wszystkich modeli zaproponowanych w literaturze, najbardziej znanym i dyskutowanym jest model entropowy, opisujący zależność lepkości lub czasów α -relaksacji od temperatury cieczy przechłodzonej, sformułowany przez G.Adama i J.H.Gibbsa⁷. Centralnym założeniem teorii Adama-Gibbsa jest fakt, że ciecz przechłodzona składa się z szeregu niezależnie relaksujących regionów lub podukładów, gdzie każdy region składa się z grupy atomów lub cząsteczek. W obrębie każdego takiego regionu, grupy atomów lub cząsteczek mogą się kooperatywnie przegrupowywać (CRR – *cooperatively rearranging regions* w j. ang.). Podczas gdy ciecz jest schładzana lub poddawana kompresji, stając się cieczą przechłodzoną, entropia konfiguracyjna układu zmniejsza się, odległości pomiędzy atomami i cząsteczkami maleją a ich ruchy stają się zależne od siebie. Skutkuje to tym, że rozmiar regionów, w obrębie których przegrupowania molekuł odbywają się tylko w sposób kooperatywny, stopniowo wzrasta. Model ten wprowadza relację pomiędzy wielkościami termodynamicznymi i dynamicznymi, co niewątpliwie jest atrakcyjne z teoretycznego punktu widzenia. Zgodnie z założeniami, czas relaksacji strukturalnej τ_α jest głównie kontrolowany przez entropię konfiguracyjną $S_C(T)$, która to z kolei determinuje rozmiar CRR

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{TS_C(T)}\right). \quad (4.2.1)$$

Wielkość A jest ściśle związana z potencjałem intermolekularnym i jest proporcjonalna do energii swobodnej przegrupowania $\Delta\mu$ na molekułę w CRR. Odejście od zależności Arrheniusa wraz z obniżaniem T jest konsekwencją temperaturowej zależności entropii konfiguracyjnej S_C , którą można wyznaczyć z ciepła właściwego ΔC_p . Różnicę pomiędzy izobarycznym ciepłem właściwym cieczy i kryształu zdefiniowano w sposób $\Delta C_p = C_p^{ciecz} - C_p^{kryształ}$. Porównując zachowanie dielektrycznych czasów relaksacji $\tau_\alpha(T)$ z eksperymentalnymi danymi dla $S_C(T)$,

dla różnych substancji, R. Richert i C. A. Angell³⁴ oszacowali, że różnica izobarycznego ciepła właściwego dla fazy ciekłej i kryształu jest odwrotnie proporcjonalna do T , zgodnie z zależnością $\Delta C_P = K_P/T$ i zanika ze wzrostem T , co pozwala oszacować $S_C(T)$ w prosty sposób

$$S_C(T, P \cong 0) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_P}{T'} dT' = S_\infty - \frac{K_P}{T}.$$

Warunki termodynamiczne ściśle wpływają na wartość entropii. Wraz ze wzrostem ciśnienia lub z obniżaniem temperatury, S_C maleje. Dlatego rozpatrzenie pełnej temperaturowo-ciśnieniowej (T-P) zależności S_C jest bardzo istotne. Problem ten został zaproponowany i rozwiązany przez Casalinię i współpracowników¹⁰. Wartość entropii S_C w reprezentacji T-P została oszacowana poprzez dodanie do izobarycznej części entropii, członu izotermicznego $S_C(T, P) = S_C^{\text{izobaryczny}} + S_C^{\text{izotermiczny}}$

$$S_C(T, P) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_P}{T'} dT' - \int_{P_0}^P \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P'} dP'.$$

W rezultacie doprowadziło to do uogólnienia modelu Adama-Gibbsa (AG) na zmienną temperaturowo-ciśnieniową. Został on z sukcesem przetestowany w opisie danych $\tau(T, P)$ dla różnych substancji.

Jednakże obie zaproponowane wersje modelu AG: oryginalna temperaturowa i uogólniona temperaturowo-ciśnieniowa są niewystarczające, aby jednoznacznie sprawdzić możliwość wzajemnego powiązania idei termodynamicznego skalowania z modelem AG.

W celu sprawdzenia możliwości skalowania termodynamicznego czasów relaksacji w ramach modelu AG, w artykule A2 przeprowadzono dokładną analizę dynamiki molekularnej w reprezentacji temperaturowo-objętościowej (T-V) równania (4.2.1). Rozpatrując różniczkę zupełną całkowitej entropii układu w funkcji T i V oraz korzystając z termodynamicznych relacji Maxwella otrzymano wyrażenie dla $S_C(T, V) = S_C^{\text{izochoryczny}} + S_C^{\text{izotermiczny}}$

$$S_C(T, V) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_V}{T'} dT' + \int_{V_k}^V \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} dV'. \quad (4.2.2)$$

Interpretując wzór (4.2.2), przyjęto argumentację, jaką przedstawił Johari³⁵, który uzasadnił, że entropię konfiguracyjną w modelu AG należy wyznaczać eliminując z entropii całkowitej wkład wibracyjny do szkła, a nie do kryształu. W celu analitycznego obliczenia całek

występujących w równaniu (4.2.2) konieczne było sformułowanie dodatkowych założeń. Zaproponowano, aby różnica pomiędzy izochorycznym ciepłem właściwym cieczy a wkładami wibracyjnymi do izochorycznego ciepła właściwego szkła ΔC_V była przybliżona wyrażeniem K_V/T , gdzie K_V odgrywa rolę stałej proporcjonalności, analogicznie jak w przypadku ΔC_P ¹⁰. Oszacowanie takie jest możliwe dzięki faktowi, że ΔC_P maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz ustaleniu empirycznie uzasadnionej relacji, że $\Delta C_P/\Delta C_V$ jest w przybliżeniu stałe ($\Delta C_P/\Delta C_V \cong const$ i przyjmuje średnią wartość 1.66 dla różnych materiałów, co pokazano w Ref.36). Założono również, że wkład wibracyjny pochodnej cząstkowej $P(T,V)$ po T , $(\partial P/\partial T)_V^{wib}$, będzie parametrem dopasowania, a dolne granice całkowania są odpowiednio, temperaturą Kauzmana T_k i objętością V_k liczoną z równania stanu względem tej temperatury. To właśnie znajomość równania stanu jest potrzebna na tym etapie konstruowania równania modelu AG(T,V). Wymagany jest przekształcenie przestrzeni eksperymentalnej zawartej zwykle w domenie temperaturowo-ciśnieniowej do odpowiedniej domeny temperaturowo-objętościowej, tak aby obliczyć $(\partial P/\partial T)_V^{ciecz}$. Zaproponowane równanie stanu EOS³⁷ z powodzeniem opisuje zarówno izobaryczne jak i izotermiczne dane PVT w pobliżu zeszklenia dla wielu materiałów tworzących fazę szklistą od cieczy van der Waalsa, przez polimery, ciecze jonowe po systemy wykazujące zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. Równanie EOS jest ważnym i użytecznym narzędziem do badania dynamiki molekularnej, ponieważ oparte jest na krótkozasięgowym efektywnym potencjale międzycząsteczkowym, pozwalającym w prosty sposób określić wykładnik skalujący bezpośrednio związany z wykładnikiem części odpychającej tego potencjału, odpowiedzialnej za skalowanie gęstościowe. Ostatecznie, otrzymano pełne uogólnione równanie opisujące temperaturowo-objętościową zależność czasów relaksacji, $\tau_\alpha(T,V)$, bazujące na teorii Adama-Gibbsa, korzystające z odpowiedniego wyrażenia dla $S_C(T,V)$

$$\tau_\alpha(T,V) = \tau_0 \exp \left(\frac{A}{\left(T - T_{0AG} + T_{\infty} \left\{ - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{wib} + \delta \right] (V - V_k) + \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} \left(V^{1 - \gamma_{EOS}} - V_k^{1 - \gamma_{EOS}} \right) \times \left[\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS} - 1} \right] \right\} \right)} \right) \quad (4.2.3)$$

Spełnienie prawa skalowania termodynamicznego przez strukturalne czasy relaksacji czy entropię konfiguracyjną, w postaci $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$ i $S_C = G(TV^\gamma)$, pociąga za sobą znaczące konsekwencje. W świetle hipotezy skalowania termodynamicznego dla elementarnej energii aktywacji, oczekuje się, aby materiałowy współczynnik A w równaniu (4.2.1) czy (4.2.3), nie

był stały, ale zależny od objętości w sposób $A = A(V) \rightarrow A'V^{-\gamma}$. Objętościową lub gęstościową zależność A postulowano już wcześniej w literaturze^{38,39}. Dlatego zachodzi niezbędna konieczność sformułowania dodatkowego zmodyfikowanego równania modelu AG(T,V), uwzględniającego zależność parametru A od objętości

$$\tau_\alpha(T, V) = \tau_0 \exp \left(\frac{A' V^{-\gamma}}{\left(T - T_{0AG} + T \frac{1}{S_\infty} \left\{ - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{wib} + \delta \right] (V - V_k) + \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} (V^{1 - \gamma_{EOS}} - V_k^{1 - \gamma_{EOS}}) \times \left[\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS} - 1} \right] \right\} \right)} \right). \quad (4.2.4)$$

Postać modelu AG(T,V) opisana równaniem (4.2.4), czyni AG(T,V) doskonałym kandydatem na model TV^γ -skalujący.

W omawianym artykule A2 przetestowano oba zaproponowane równania analizując nowe dane relaksacyjne i wolumetryczne dla TBAC, cieczy van der Waalsowskiej, otrzymując bardzo dobre dopasowanie krzywych wygenerowanych z równań (4.2.3) i (4.2.4) do danych eksperymentalnych. Świadczą o tym nie tylko zbliżone wartości współczynnika dopasowania Adj. R^2 (Adj. $R^2=0.99894$ dla rów. (4.2.3) i Adj. $R^2=0.99927$ dla rów. (4.2.4)), ale również mała wartość błędów względnych parametrów dopasowania, stanowiących w znacznej większości, mniej niż 3% wartości samych parametrów. Należy podkreślić, że w ogólności, spośród trzynastu parametrów określających powyższy model, tylko pięć jest swobodnych, co upraszcza procedurę dopasowywania krzywych generowanych z modelu do danych eksperymentalnych. Pozostałe parametry są bardzo dobrze określone przez równanie stanu EOS opisujące dane z pomiaru PVT. Niemniej jednak, samo dopasowanie danych eksperymentalnych nie jest wystarczające do tego aby jednoznacznie rozstrzygnąć, które równanie modelu AG(T,V) jest wewnętrznie zgodne z koncepcją skalowania termodynamicznego i czy oba prawidłowo przewidują zachowanie wielkości charakteryzujących daną substancję, np. kruchość. Powołując się na zapostulowane reguły dla kruchości w artykule A1, gdzie wartość kruchości izobarycznej m_p^T maleje, a wartość kruchości izochorycznej m_V^T nie zmienia się wraz ze wzrostem ciśnienia, sprawdzono poprawność wyprowadzonych równań. Istotnie, kruchość m_p^T wyznaczona z równania (4.2.3) systematycznie rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, podczas gdy m_V^T nie jest stała, ale również jej wartości rosną wraz ze wzrostem ciśnienia. Natomiast m_p^T i m_V^T wyznaczone z równania (4.2.4) zachowują ogólny trend kruchości zapostulowany dla cieczy van der Waalsa. Porównanie kruchości izobarycznych i izochorycznych otrzymanych z obu równań, prowadzi

do różnych wyników jakościowych i ilościowych. Powyższa analiza w sposób jednoznaczny pokazała, że model AG(T,V) powinien być reprezentowany równaniem (4.2.4), które można przedstawić w postaci

$$\tau_{\alpha}(T, V) = \tau_0 \exp\left(\frac{A'}{TV^{\gamma} S_C(T, V)}\right). \quad (4.2.5)$$

Należy podkreślić, że model AG(T,V) wyrażony przez równanie (4.2.4) jest spójny z ideą skalowania termodynamicznego, co jest bardzo ważne, przy jednoczesnym braku jakichkolwiek założeń dotyczących skalowania gęstościowego $S_C(T, V)$. Ze względu na powyższy wniosek należałoby zadać pytanie czy entropia konfiguracyjna, tak jak czasy α -relaksacji, spełnia skalowanie termodynamiczne i jakie są tego konsekwencje? W celu odpowiedzi na zadane pytanie, w pierwszej kolejności porównano wartości eksperymentalnej $S_C(T)$, oszacowanej na podstawie pomiarów ciepła właściwego z wartościami wyznaczonymi z równania (4.2.2) w ciśnieniu atmosferycznym, korzystając z parametrów dopasowania dla $\tau_{\alpha}(T, V)$ z równania (4.2.4). Uzyskanie bardzo dobrej zgodności obu entropii, pokazało poprawność formuły (4.2.2) dla S_C . Następnie oszacowano wartość wykładnika skalującego γ_{S_C} analizując nachylenie linii izoentropowych zależności $\log_{10} T_{S_C}(\log_{10} V_{S_C})$. Pozwoliło to na przeskalowanie wszystkich wartości $S_C(T, V)$ z wykładnikiem skalującym γ_{S_C} , który doskonale koresponduje z wykładnikiem skalującym strukturalne czasy relaksacji ($\gamma_{S_C} = \gamma_{\tau_{\alpha}}$).

Równość wspomnianych wykładników ma kluczowe znaczenie w wyjaśnieniu roli entropii w ewolucji skali czasowej dynamiki molekularnej w pobliżu przejścia szklanego. W konsekwencji powyższego stwierdzenia, w artykule A2 pokazano, że czasy τ_{α} mogą być z powodzeniem skalowane względem S_C . Oznacza to, że charakterystyczna skala czasowa dynamiki molekularnej, w pobliżu przejścia szklanego, oryginalnie wyznaczona z danych eksperymentalnych, jako temperaturowo-ciśnieniowa zależność czasów relaksacji, może być opisana funkcją pojedynczej zmiennej termodynamicznej identyfikowanej z entropią konfiguracyjną, $\tau_{\alpha} = h(S_C)$. Ten prosty związek między dynamiką molekularną a termodynamiką osiągnięto poprzez skalowanie gęstościowe τ_{α} i S_C względem zmiennej TV^{γ} . Można również stwierdzić, iż zależność $\tau_{\alpha} = h(S_C)$ ma malejący charakter, co pokazuje, że obniżanie entropii konfiguracyjnej w prosty sposób przyczynia się do dramatycznego spowolnienia dynamiki molekularnej blisko przejścia szklanego, co ma odzwierciedlenie w gwałtownym wzroście skali czasowej relaksacji strukturalnej. Zagadnienie skalowania

gęstościowego entropii konfiguracyjnej a w efekcie możliwości wyrażenia τ_α jako funkcji jednej zmiennej S_C , było już dyskutowane w literaturze⁴⁰⁻⁴⁵. Niemniej jednak, należy podkreślić, że w omawianym artykule, pierwszy raz opierając się wyłącznie na analizie danych eksperymentalnych, nie dokonując żadnych wcześniejszych założeń czy ograniczeń dla entropii konfiguracyjnej, pokazano, że zarówno strukturalne czasy relaksacji jak i entropia konfiguracyjna podlegają potęgowemu prawu skalowania gęstościowego $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$ i $S_C = G(TV^\gamma)$, bazującemu na tym samym wykładniku skalującym γ .

4.3. TEMPERATUROWO-OBJĘTOŚCIOWA REPREZENTACJA ENTROPOWEGO MODELU MYEGA

W literaturze proponowanych jest wiele konkurencyjnych modeli teoretycznych, opisujących niearrheniusowskie zachowanie materii szklistej z różnym poziomem precyzji i cechujących się różną zdolnością przewidywania tego zachowania w zakresach trudno dostępnych eksperymentalnie. W ostatnim czasie, J.C. Mauro i współpracownicy, w artykule [9], przeprowadzili szeroką dyskusję dotyczącą stosowalności modeli z poziomu ich dokładności w opisie temperaturowej ewolucji lepkości cieczy przechłodzonych w całym zakresie temperatur, a w szczególności przy ekstrapolacji do niskich temperatur zależności $\eta(T)$ wyznaczonej dla danych lepkościowych zmierzonych w wysokich temperaturach. Porównano trzy modele: Vogela–Fulchera–Tammanna (VFT), Avramova oraz nowo wyprowadzony przez Mauro, Yue, Ellisona, Gupta i Allana (MYEGA). Model MYEGA jest trójparametrowym modelem entropowym, w postaci

$$\log_{10}\eta(T, x) = \log_{10}\eta_{\infty}(x) + \frac{K(x)}{T} \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right), \quad (4.3.1)$$

wywodzącym się z teorii Adama-Gibbsa⁷, $\log_{10}\eta(T, x) = \log_{10}\eta_{\infty}(x) + \frac{B(x)}{TS_C(x, T)}$, gdzie lepkość dla danej cieczy o składzie x jest tylko funkcją entropii konfiguracyjnej S_C ponieważ, w ogólności $\eta_{\infty} \neq \eta_{\infty}(x)$ ⁴⁶. Wielkości $K(x)$ i $C(x)$ są parametrami dopasowania. Powyższy model opiera się na stwierdzeniu, że zmiany w topologii szkła, wywołane temperaturą, związane są ze zmianami liczby więzów atomowych w stosunku do liczby atomowych stopni swobody. Nowe równanie postuluje związek między entropią konfiguracyjną cieczy a jej topologicznymi stopniami swobody na każdy atom $f(T, x)$, gdzie temperaturowa zależność entropii konfiguracyjnej jest zamodelowana w sposób $S_C(x, T) = f(T, x)Nk_B \ln \Omega$, a w układzie dwu-ciałowym $f(T, x) = 3 \exp\left(-\frac{H(x)}{k_B T}\right)$, gdzie $H(x)$ wyraża różnicę energii między stanami.

Wyprowadzone równanie (4.3.1) z powodzeniem opisuje zależność $\eta(T)$ dla 10 przetestowanych, różnych systemów tworzących fazę szklistą. W artykule Ref.[9], autorzy dowodzą, że równanie (4.3.1) zapewnia lepsze, niż w przypadku modelu Avramova czy VFT, dopasowanie danych eksperymentalnych. Podobne rezultaty otrzymali Lunkenheimer⁴⁷ oraz

Martinez-Garcia⁴⁸. Rozbieżność między testowanymi równaniami, na korzyść równania (4.3.1), była widoczna zwłaszcza w analizie wysoko temperaturowych danych lepkościowych. Dlatego model MYEGA można uznać za dobrą alternatywę dla pozostałych badanych modeli.

Niemniej jednak pokazano²⁴, że wyraźne spowolnienie dynamiki molekularnej obserwowane przy przejściu ciec-z szkło może być wywołane również poprzez izotermiczną kompresję cieczy przechłodzonej. Rozważenie w kontekście modelu MYEGA, efektu jaki wywołuje podwyższone ciśnienie, a nie tylko temperatura, jest bardzo istotne. Jednak rolę jaką odgrywa upakowanie molekularne w procesie spowolnienia dynamiki lepiej jest analizować w reprezentacji T-V czasów relaksacji. Dlatego w artykule A3 zaproponowano rozszerzenie modelu MYEGA uwzględniające również wpływ objętości na ewolucję τ_α . Zapewniając tym samym możliwość sprawdzenia skalowania termodynamicznego w ramach tego modelu.

Należy zauważyć, że chłodzenie układu do temperatury T_g w warunkach stałego ciśnienia powoduje redukcję energii termicznej oraz objętości⁴⁹. Skutkuje to tym, że w ogólności oba parametry energetyczne, efektywna bariera aktywacji, $B(x)$ czy energia $H(x)$, powinny zależeć nie tylko od kompozycji x ale również od objętości V . Aby wyrazić zależność bariery energetycznej od gęstości, w analogii do artykułu A2, zaproponowano aby $B(x) \sim \rho^\gamma$, zwłaszcza jeżeli τ_α albo η spełniają prawo skalowania termodynamicznego. Dlatego przyjęto, że $B(x, V) \cong b(x) \left(\frac{V_r}{V}\right)^\gamma$. Założono również podobną relację dla $H(x)$, opierającą się na objętościowej zależności bariery energetycznej molekularnego przeskoku w modelu Avramova^{20,50} jako $H(x, V) = A_H(x) \left(\frac{V_r}{V}\right)^\gamma$. Biorąc pod uwagę powyższe założenia, z powodzeniem uogólniono równanie (4.3.1), wyrażając czasy relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury i objętości

$$\log_{10}\tau_\alpha(x, T, V) = \log_{10}\tau_0 + \frac{D(x)}{TV^\gamma} \exp\left(\frac{A(x)}{TV^\gamma}\right). \quad (4.3.2)$$

W celu sprawdzenia poprawności opisu danych eksperymentalnych przez zmodyfikowany model MYEGA, przeanalizowano dane relaksacyjne dla trzech cieczy van der Waalsowskich: PDE, BMPC, OTP. Pokazano, że zaproponowane nowe równanie MYEGA(T,V) bardzo dobrze opisuje temperaturowo-objętościową ewolucję czasów relaksacji strukturalnej. Wykazano również, że w ramach modelu spełnione jest prawo skalowania termodynamicznego dla

wszystkich trzech badanych substancji. Należy podkreślić, że wartości wykładnika skalującego γ_{MYEGA} pokrywają się z wartościami otrzymanymi z modelu Avramova w reprezentacji T-V. Ponadto, nawiązując do zdefiniowanych w artykule A1 reguł kruchości, równanie (4.3.2) powinno poprawnie przewidywać zależność kruchości izobarycznej od ciśnienia. W istocie, kruchość izobaryczna maleje wraz ze wzrostem ciśnienia jak również iloczyn $T_g \alpha_p(T_g)$ jest funkcją malejącą z ciśnieniem dla wszystkich badanych substancji.

5. WYKAZ ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH

5.1. ARTYKUŁ NAUKOWY A1

TYTUŁ:

**GENERAL RULES PROSPECTED FOR THE LIQUID FRAGILITY IN
VARIOUS MATERIAL GROUPS AND DIFFERENT THERMODYNAMIC
CONDITIONS**

AUTORZY:

M. Paluch, E. Masiewicz, A. Grzybowski, S. Pawlus, J. Pionteck, Z. Wojnarowska

REFERENCJA:

The Journal of Chemical Physics 141, 134507-1 - 134507-7 (2014)

General rules prospected for the liquid fragility in various material groups and different thermodynamic conditions

M. Paluch,^{1,2} E. Masiewicz,^{1,2} A. Grzybowski,^{1,2} S. Pawlus,^{1,2} J. Pionteck,³
 and Z. Wojnarowska^{1,2}

¹*Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland*

²*Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzow, Poland*

³*Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Str. 6, D-01069 Dresden, Germany*

(Received 14 June 2014; accepted 23 September 2014; published online 7 October 2014)

The fragility parameter has been acknowledged as one of the most important characteristics of glass-forming liquids. We show that the mystery of the dramatic change in molecular dynamics of systems approaching the glass transition can be better understood by the high pressure study of fragility parameters defined in different thermodynamic conditions. We formulate and experimentally confirm a few rules obeyed by the fragility parameters, which are also rationalized by the density scaling law and its modification suggested for associated liquids. In this way, we successfully explore and gain a new insight into the pressure effect on molecular dynamics of van der Waals liquids, polymer melts, ionic liquids, and hydrogen-bonded systems near the glass transition. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897208>]

INTRODUCTION

For decades, the phenomenon of the glass formation from the liquid state has fascinated researchers of several areas because it can be induced in any type of liquid (van der Waals liquids, associated liquids, metallic liquids, ionic liquids, polymer melts, etc.). The most characteristic feature of this transformation is a dramatic slowdown in molecular dynamics almost universally manifested in the non-Arrhenius temperature dependence of structural relaxation time as well as viscosity in the supercooled liquid state. Angell propagated^{1–6} the concept of fragility to capture this key feature of the molecular dynamics and proposed a single parameter description of the temperature dependence of the structural relaxation times in terms of the fragility parameter usually defined as

$$m_p^T = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g}. \quad (1)$$

The fragility parameter has been fruitfully exploited to classify the glass-forming liquids. The classification is defined by two extreme categories: fragile and strong, where fragile materials feature with a significant degree of the deviation of τ_α in the vicinity of the glass transition temperature from the simple Arrhenius law whereas the nearly Arrhenius behavior is observed in case of strong materials. Although the molecular dynamics of most glass-forming liquids reveal a medium fragile character, the two extreme cases constitute two limiting references useful to discuss the entire spectrum of molecular phenomena near the glass transition.

The importance of the fragility concept lies in the fact that the steepness index (Eq. (1)) was found to correlate with some other physical properties of glass-forming liquids. The correlations of fragility with configurational entropy^{5,7} and fast dynamics in glasses,^{8–11} especially the so-called vibra-

tional boson peak are the most interesting and fundamental among all known relationships.

Although the most frequently chosen method to form a glass is the rapid cooling of liquid, the alternative one might be a compression of liquid. Consequently, as documented by numerous publications,^{12,13} the molecular dynamics can be slowed down not only by lowering temperature but also by raising the pressure. In fact, the pressure is believed to be more adequate thermodynamic variable in studying the behavior of molecular dynamics of glass-forming liquids than temperature because the former controls the rate of molecular rearrangements by changing only the molecular distances whereas temperature affects both the molecular packing and thermal energy of molecules.¹²

The addition of pressure as a new external thermodynamic parameter makes possible to further advance our understanding of the fragility concept as well as to extend it to the pressure variable. The most natural and fundamental question, which immediately arises in this context, is whether liquids become more strong or more fragile at elevated pressure? Numerous experimental studies indicate that isobaric fragility can both decrease and increase with compression. Does it mean that there is no universal pattern for fragility behavior? There is also another important question that needs to be addressed: to which extent the type of intermolecular interactions determine the character of pressure dependence of fragility? The effect of compression on the structural relaxation dynamics can be investigated by performing either isobaric or isothermal experiments. In the second case, pressure is used not as a parameter but as an independent thermodynamic variable. It offers a new possibility for extending of the fragility concept on pressure variable by introducing the isothermal fragility parameter to capture the molecular dynamics change associated solely with variation in the molecular packing. In this connection, the next two questions can

be formulated: (1) what is a suitable definition for isothermal fragility and (2) how does it depend on temperature?

The main goal of this paper is to provide the answers to the above questions which are in fact long-standing open problems or are close to such. This will be achieved by analyzing and interpreting a new and already published data from our laboratory and others. In the case of van der Waals liquids, our analysis revealed the existence of the universal behavior of fragility and consequently enabled us to formulate three phenomenological rules defining the behavior of isobaric, isothermal, as well as isochoric fragilities. Our observations are consistent with the theory of isomorphs for “simple liquids” developed recently by Dyre’s group as well as the density scaling rule. Furthermore, it is experimentally proved that both isothermal and isochoric fragilities of van der Waals liquids are new isomorphous quantities in the power law density scaling regime. On the other hand, the quite complex pattern of behavior displays the fragility in the case of associated liquids. This is due to the fact that compression usually breaks H-bonds/supramolecular structures formed in this class of materials. Finally, we have shown that the fragility behavior of investigated herein ionic liquid is governed by the same rules that apply to van der Waals liquids.

EXPERIMENTAL

Ambient pressure dielectric measurements of Triethyl-2-acetylacrylate (TEAC) and *N,N*-Diethyl-*meta*-toluamide (DEET) were performed over a wide frequency range from 10^{-1} to 10^6 Hz using a Novo-Control GMBH Alpha dielectric spectrometer. During the measurements the sample was placed between two stainless steel electrodes of the capacitor. The dielectric spectra were collected in the temperature range from 200 to 250 K and 203 to 253 K for TEAC and DEET, respectively. The temperature was controlled by the Novo-Control Quattro system, with the use of a nitrogen gas cryostat. Temperature stability of the samples was better than 0.1 K. For the pressure dependent dielectric experiment the capacitor with the studied material was placed in the high-pressure chamber and compressed using the silicone fluid. The sample was in contact only with stainless steel and Teflon. The pressure was measured by using a Nova Swiss tensometric pressure meter with a resolution of 0.1 MPa. The temperature was controlled within 0.1 K by means of Weiss fridge. The high pressure dielectric data of [BMIM][NTf₂] were taken from Ref. 14.

Pressure-volume-temperature (PVT) measurements of studied materials were performed by means of the GNOMIX PVT Zoller apparatus developed by Zoller. To protect the sample against condensation water, the sample was kept in a plastic. Isobaric measurements were made with fresh and dried sample by cooling-heating cycles in the temperature range from room temperature to 370 K with a rate of 1 K min^{-1} at different pressures ranging from 10 to 200 MPa.

RESULTS AND DISCUSSION

The first category of materials that we want to discuss in the context of fragility includes van der Waals glass-forming

liquids and all formulated here postulates refer only to this class of liquids, i.e., materials which have no tendency to form any molecular associates or networks and can be defined as non-polymeric liquids characterized by dominant intermolecular interactions described by the modified Lennard-Jones potential ($m - n$ where m and n are, respectively, the exponents of the repulsive and attractive inverse power law terms for intermolecular distances, and typically $m = 12$ and $n = 6$), the molecules of which do not interact in any considerable way by any special forces such as hydrogen bonding and ionic interactions. The new measurements of the structural relaxation times of TEAC obtained from high pressure dielectric studies will provide a framework for this discussion. As a starting point, we focus on the effect of pressure on the isobaric fragility. In the experiment, we measured one isobar, $\tau_\alpha(T)$, at ambient pressure and eight isotherms, $\tau_\alpha(p)$, at various temperatures (see Fig. 1). Analyzing these dependences, the behavior of m_p as a function of pressure was determined and depicted in Fig. 1(a). The point corresponding to $p = 0.1 \text{ MPa}$ was obtained directly from the analysis of the isobar in terms of Eq. (1), whereas the other points were calculated using the following formula:¹⁵

$$m_p^T = \frac{\Delta V}{2.303R} \left(\frac{dT_g}{dp} \right)^{-1}, \quad (2)$$

where ΔV is the activation volume and R is the gas constant. It becomes obvious from Fig. 1 that the isobaric fragility systematically decreases with increasing pressure as the molecules are forced to pack more closely. Based on a critical survey of relevant literature and our own previous results the similar effect has been found in many other van der Waals liquids.^{16,17} Thus, for this class of materials we are in position to formulate the postulate 1 that: *compression brings about the decrease of the isobaric fragility m_p^T .*

As already mentioned the fragility concept was proposed to provide a useful metric of the deviation from Arrhenius behavior. An overwhelming number of papers on this subject deals with the temperature dependence of structural relaxation time or viscosity. However, taking into account a general form of the Arrhenius law, which can be written as

$$\ln \tau_\alpha = \ln \tau_0 + \frac{E_A}{RT} + \frac{p\Delta V}{RT}, \quad (3)$$

it becomes obvious that the deviation from Arrhenius behavior could be also discussed taking into account isothermal measurements, i.e., when τ_α are changed by a variation of pressure at a constant temperature. Thus, the fragility concept could be formally extended to the pressure variable. Close inspection of the isothermal data shown in Fig. 1(b) indeed reveals that the structural relaxation times systematically deviate from the Arrhenius behavior approaching the glass transition which also means that the activation volume is not constant but depends on pressure. A possible way to measure the degree of the departure from the Arrhenius pressure dependence of relaxation times is to define, by analogy to Eq. (1), the isothermal fragility parameter m_T^p ,¹⁸

$$m_T^p = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(p/p_g)} \right|_{p=p_g} \quad \text{at a constant } T. \quad (4)$$

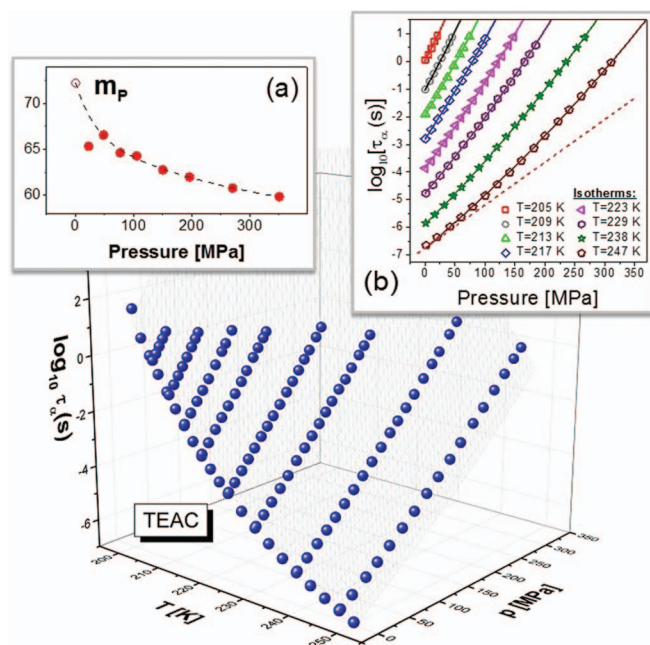


FIG. 1. Behavior of the structural relaxation times in P - T plane determined for TEAC. The inset panels show (a) Pressure dependences of the isobaric fragility m_p at $\tau_\alpha = 10$ s and (b) structural relaxation times as a function of pressure at eight isotherms.

Unfortunately, such a definition of the isothermal fragility is not free from disadvantages. In order to unequivocally characterize the behavior of the dependence $\tau_\alpha(p)$, it is necessary to specify every time the values of both temperature and m_T^p , because the value of m_T^p strongly depends on temperature. This problem can be easily avoided if we replace pressure with density or specific volume, and the dependence $\tau_\alpha(V)$, instead of $\tau_\alpha(p)$, is ultimately analyzed. However, it requires performing the additional experiment. Apart from measuring the relaxation times as a function of temperature and pressure there is also a need to carry out PVT measurements (see the inset to Fig. 2). Having both sets of the experimental data, we are now able to plot the structural relaxation times versus the reduced specific volume, V_g/V . This directly leads to the new definition of the isothermal fragility, m_V^T , which was for the first time proposed by Cook and co-workers,^{19,20}

$$m_V^T = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(V_g/V)} \right|_{V=V_g} \text{ at a constant } T. \quad (5)$$

By applying the above procedure, all isotherms can be superimposed onto a single curve as displayed in Fig. 2(a). The interpretation of this finding is straightforward, it shows that the isothermal fragility is independent of temperature. The result displayed in Fig. 2(a) follows a general trend expected for all van der Waals liquids. Thus, we can formulate the postulate 2 that *the isothermal fragility m_V^T is an invariant parameter characteristic for a given liquid.*

For completeness of our discussion, we should also mention about the isochoric fragility, m_V^T . This parameter is an important determinant of the pure thermal contribution to the relaxation time. In order to determine it experimentally, one has to analyze the temperature dependence of the structural

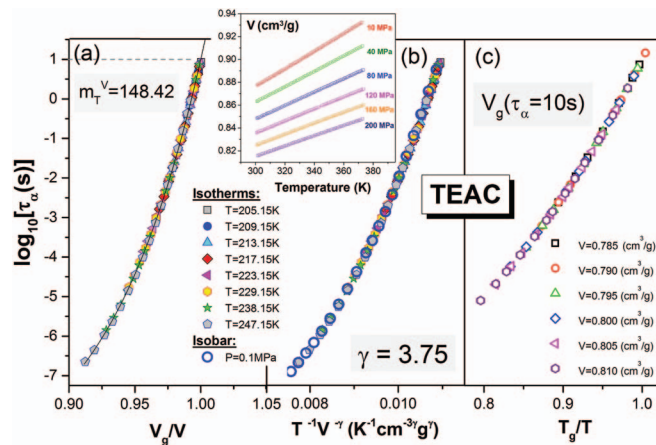


FIG. 2. (a) Scaling of isothermal structural relaxation times vs. V_g/V for a representative of van der Waals liquids - TEAC. The value of the isothermal steepness index $m_V^T = 148.42$. (b) The temperature dependences of structural relaxation times vs. the scaling quantity $T^{-1}V^{-\gamma}$, where the value of the scaling exponent $\gamma = 3.75$. The inset shows PVT data of TEAC fitted to the equation of state (Eq. (9) in Ref. 33) with the values of its parameters given herein.³⁴ (c) Scaling of isochoric structural relaxation times vs. T_g/T for six isochors. Inset: isobaric PVT data, $V(T)$. The isochoric fragility is constant value equal to 40.51.

relaxation time at a constant volume according to the definition of m_V^T ,²¹

$$m_V^T = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \text{ at a constant } V. \quad (6)$$

Analyzing in this way the data for TEAC, we have established that the isochoric fragility has a constant value equal to 40.51. Thus, we conclude that the essential feature of the isochoric fragility is its invariance with respect to density (Fig. 2(c)). Now we are able to formulate the last postulate 3 that *the isochoric fragility m_V^T is also an invariant parameter characteristic for a given liquid.*

The last two postulates concerning the isothermal and isochoric fragility, respectively, shed a new light on the “isomorph” theory of “simple” liquids recently developed by Dyre’s group.^{22–24} Both parameters are determined from the analysis of the relaxation times as a function of only temperature and volume. As they are invariant in the TV representation, both m_V^T and m_V^T can be treated as new isomorph quantities.

New perspectives for the better understanding of the relaxation dynamics behavior of the glass-forming liquids are offered by the concept of the density scaling proposed at the beginning of the century independently by a few groups.¹³ According to this idea, the relaxation times can be collapsed onto a single curve by plotting them as a function of TV^γ . A key point is the fact that there is a strong evidence from the molecular dynamics simulations that the exponent γ can be directly related to the exponent in the inverse power law of the repulsive part of the effective molecular potential governing the intermolecular interactions. The validity of the density scaling for the examined here TEAC is demonstrated in Fig. 2(b). The scaling behavior of τ_α is believed to be a general feature of all van der Waals liquids. So far there is no

experimentally identified exception to this rule. Thus, the density scaling could serve as a basis for the further discussion on fragility. As will be shown below, there are a number of interesting and useful relationships between isobaric, isothermal, and isochoric fragilities. However, the most important consequence of the density scaling is the isochronal invariance of m_T^V and m_T^T . It means that isothermal and isochoric fragilities are independent of thermodynamic conditions that vary along an isochrone defined at a given $\tau_\alpha = \text{const}$, in particular at $\tau_\alpha = \tau_g$, where τ_g is the structural relaxation time arbitrarily assumed (usually equal to 100 s) along the glass transition line in the phase diagram.

Considering the density scaling in isothermal conditions, one can provide a simple evidence for the isochronal invariance of m_T^V . If the density scaling law is obeyed, a criterion $T_\tau^{-1} V_\tau^{-\gamma} = \text{const}$ is met at a given $\tau_\alpha = \text{const}$. Then, $T_g V_g^\gamma = \text{const}$ along the glass transition line defined arbitrarily at a constant $\tau_\alpha = \tau_g$ to a good approximation. Thus, it is convenient to use a new reduced scaling quantity $\Gamma = T_g V_g^\gamma T^{-1} V^{-\gamma}$. For isotherms, the scaling quantity can be reduced to $V_g^\gamma V^{-\gamma}$. Since $\gamma = \text{const}$, isothermal dynamic quantities should be also scaled vs $\Gamma_T = V_g V^{-1}$ (see Fig. 2(a) as an example). Then, the parameter m_T^V defined by Eq. (5) is a material invariant independent of thermodynamic conditions at a constant τ_g .

To find a general relation between m_T^V and m_T^T one can employ the TV representation, $\tau(T, V(T)) = \tau_g$. Then, based on the definition of m_T^V , one can arrive at the equation, $m_T^V = -m_V^T T_g^{-1} \alpha_\tau^{-1}(T_g)$, where m_V^T is defined by Eq. (6) and $\alpha_\tau = (\partial \ln V / \partial T)_\tau$ is the isochronal volume expansivity. In the case of power law density scaling, we obtain the following simple relation:

$$m_T^V = \gamma m_V^T, \quad (7)$$

because the temperature differentiation of the criterion for the density scaling, $T_\tau^{-1} V_\tau^{-\gamma} = \text{const}$, yields the equation, $\gamma = -T_\tau^{-1} \alpha_\tau^{-1}(T_\tau)$. Since m_T^V and γ are material invariants, Eq. (7) proves the material isochronal invariance of m_T^V , which means that m_T^V is independent of thermodynamic conditions at a constant τ_g , if the density scaling law is obeyed.

On the other hand, if we consider the TP representation, $\tau(T, V(T, p)) = \tau_g$, the isobaric fragility m_p^T defined by Eq. (1) can be expressed by the isothermal fragility m_T^V and the isochronal and isobaric expansivities, α_τ and $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_p$, as follows, $m_p^T = -m_T^V T_g \alpha_\tau(T_g) + m_T^V T_g \alpha_p(T_g)$. Exploiting Eq. (7) and the implication of the criterion for the density scaling, $\gamma = -T_g^{-1} \alpha_\tau^{-1}(T_g)$, we obtain the known relation between the isobaric and isochoric fragilities,^{16,25}

$$m_p^T = m_V^T (1 + \gamma T_g \alpha_p(T_g)). \quad (8)$$

The above relation valid in the case of power law density scaling elucidates the pressure behavior of the parameter m_p^T . Since m_V^T and γ are material invariants, the pressure behavior of m_p^T is qualitatively the same as the pressure dependence of the product $T_g \alpha_p(T_g)$. For all materials examined until recently, the product decreases with increasing pressure. For instance, in Fig. 3 in our earlier paper,²⁶ such a pressure be-

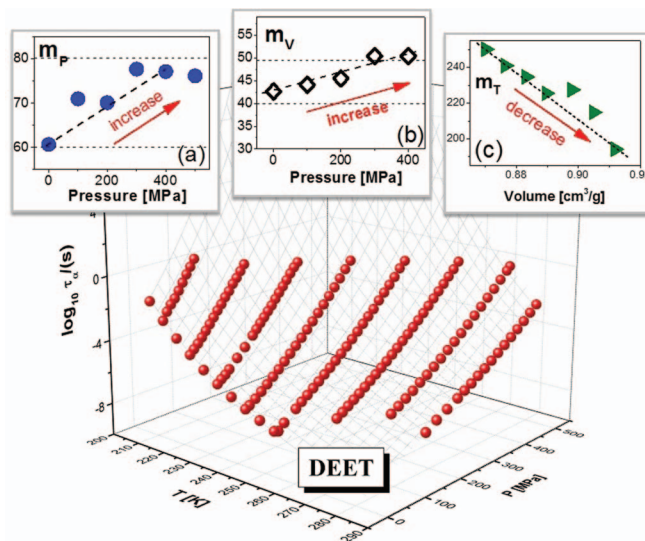


FIG. 3. Surface plot of the structural relaxation times versus temperature and pressure $\tau_\alpha(T, p)$ for DEET. The inset panels show at $\tau_\alpha = 100$ s (a) pressure dependences of isobaric, (b) pressure dependences of isochoric, and (c) volume dependences of isothermal fragilities.

havior of the product $T_g \alpha_p(T_g)$ has been already presented for other van der Waals liquids such as phenylphthalimide dimethylether (PDE), 1,1'-bis(p-methoxyphenyl) cyclohexane (BMPC), and o-terphenyl (OTP), the molecular dynamics of which obeys the power law density scaling law. Herein, we observe the same pressure behavior of the product $T_\tau \alpha_p(T_\tau)$ for each examined material along a chosen isochrone, which will be discussed later. Thus, the isobaric fragility m_p^T decreases with increasing pressure for all known materials, the molecular dynamics of which obeys the power law density scaling. Therefore, formulated by us three postulates are consistent with the density scaling law.

Taking into account the previous results obtained for van der Waals liquids, it is now interesting to establish the pattern of behavior for fragility in case of the next important class of liquids, i.e., the associated liquids. To this effect we again carried out the high pressure dielectric relaxation studies of a new glass-forming liquid DEET. Based on IR measurements it was proved that this compound has a tendency to form weak H-bonds. Additionally, we performed PVT measurements to be able to quantify the values of both the isothermal and the isochoric fragilities and, finally, to test whether or not they are invariant quantities.

It is well known that compression influences the degree of H-bonding. Thus, it is reasonable to expect that the changes in the degree of H-bonding induced by pressure should be manifested in characteristic behaviors of the fragilities. Since this effect can be very subtle it requires high quality measurements with an adequate number of the experimental points for τ_α . The experimentally determined “surface” of the dielectric relaxation times for DEET is presented in Fig. 3. In order to calculate m_p^T , we analyzed the dependences $\tau_\alpha(T)$ at various pressures. It was found, as illustrated in Fig. 3(a) that isobaric fragility raises with pressure. In this context, it is worthwhile noting that a similar trend was also reported in case of glycerol and propylene glycol (PG) oligomers. Even

more complex behavior has been recently observed in case of PG dimer and trimmer. Their fragilities have been found to increase with raising pressure up to $p = 0.9$ GPa but above this pressure they start to drop. This non-monotonic dependence of m_p^T was explained in Ref. 27 to reflect the competitive effect of temperature and pressure on the degree of H-bonding. Subsequently, based on the analysis of the temperature dependence of τ_α at constant V and the volume dependence of τ_α at constant T we found out that both parameters are not invariant (see Figs. 3(b) and 3(c), respectively). First of them increases with P whereas the second one decreases with volume. An immediate consequence of this result is that the density scaling is not obeyed for DEET. However, when we plot $\log V$ vs. $\log T$ at various isochronal conditions, i.e., at constant τ_α , one can note that all these dependencies $\log V$ on $\log T$ are linear functions of $\log T$. Since the value of the slope of the line is equal to the value of the exponent γ it is possible to establish relationship between the value of γ and the dielectric relaxation time. Taking into account this relationship, we are able to scale all the data together on the single curve by plotting them vs TV^γ , where the exponent γ is now dependent on τ_α . The outcome of this analysis is presented in Fig. 4. It is a remarkable result because the degree of H-bond is uniquely defined by τ_α . In this connection, it is worth recalling recent findings reported in Refs. 28 and 29 for water and monohydroxyl alcohol 2-ethyl-1-hexanol, respectively. In both cases, the authors of cited papers pointed out that as long as the time of relaxation process is kept constant, the H-bonding structures formed in these liquids are the same.

Finally, the last class of liquids which is also important from the point of view of our considerations on the fragility, is ionic liquids (ILs). In case of ILs the Coulombic interaction becomes the dominant. For this reason, it is of interest to investigate the effect of the Coulombic interaction on the fragility behavior in the context to high pressure studies. To shed more light on this problem, we carried out PVT

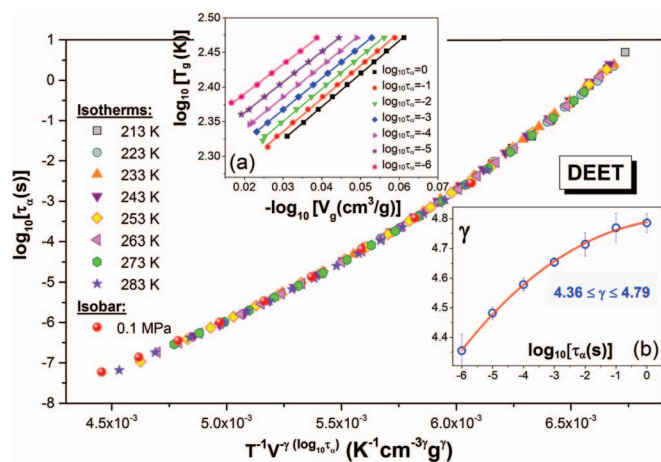


FIG. 4. Temperature and pressure dependences of structural relaxation times vs. scaling quantity $T^{-1}V^{-\gamma}$ with changeable $\gamma(\log_{10}\tau_\alpha)$, where the T-P dependences of volume for DEET are described by the equation of state (Eq. (9) in Ref. 33) with the values of its parameters given herein.³⁴ (a) Logarithmic plot of the glass transition temperature T_g vs. the glass transition volume V_g for DEET at constant relaxation times. (b) Plot of the scaling exponent γ as a function of relaxation times.

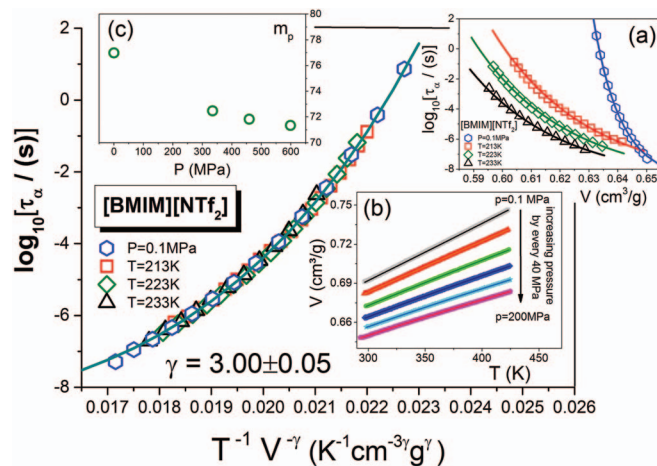


FIG. 5. Density scaling of structural relaxation times for [BMIM][NTf₂] with $\gamma = 3.00 \pm 0.05$. The insets present: (a) Isothermal and isobaric dependences of the structural relaxation time on specific volume for [BMIM][NTf₂]. (b) The inset shows the specific volume vs. temperature data at different isobars obtained from PVT measurements near the glass transition temperature, which are fitted to the equation of state (Eq. (9) in Ref. 33) with the values of its parameters given herein.³⁴ (c) Plot of the pressure dependence of the isobaric fragility determined at $\tau_\alpha = 1$ s.

measurements, while the conductivity relaxation times were calculated from the dielectric data presented in Ref. 14 (see Fig. 5). Just for clarity purposes, it is important to mention that the conductivity relaxation mimics the structural relaxation of studied herein IL ([BMIM][NTf₂]). This is because the examined material belongs to the aprotic ionic liquid class. It means that the charge transfer is realized only within the so-called vehicle mechanism and there is no decoupling between conductivity and structural relaxation times.³⁰ Therefore, the temperature and pressure measurements of the conductivity relaxation time defined as an inverse of frequency of the maximum of electric modulus peak can be used to map the surface of the structural relaxation times. Our analysis of the experimental data is limited to the check only the density scaling validity. If it is demonstrated that density scaling is indeed obeyed in case of the examined IL then we will know that both m_V^T and m_T^V have constant values. As already pointed out, the reason for that is the invariance of m_V^T and m_T^V that results from the density scaling law. Consequently, we focus on the analysis of volume and temperature dependences of the conductivity relaxation times. These data, depicted in Fig. 5(a), were used to test the validity of the density scaling. When the value of the exponent γ is chosen to be equal to 3.00 then the perfect scaling of the experimental data is achieved. Thus, the validity of the density scaling for this IL implies that formulated by us postulates for van der Waals liquids might also be held for this class of liquids. Moreover, the decreasing pressure dependence of the isobaric fragility m_p^T of [BMIM][NTf₂] shown in Fig. 5(c) can be rationalized by Eq. (8), because it results (see Fig. 6) from the decreasing pressure dependence of the product $T_t\alpha_p(T_t)$, when m_V^T and γ are constants. The same conclusion can be drawn for TEAC as illustrated in Figs. 1(a), 2(b), and 6. On the other hand, the associated liquid DEET is characterized (see Fig. 3(a)) by an increasing dependence $m_p^T(p)$ although the product

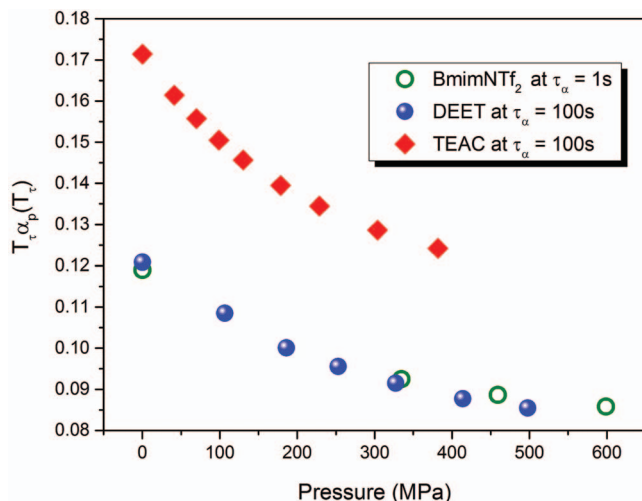


FIG. 6. Plot of the product of temperature and isobaric thermal volume expansivity vs. pressure at a chosen constant structural relaxation time for each examined material.

$T_\tau \alpha_p(T_\tau)$ decreases with increasing pressure as in case of the other examined liquids. For DEET, the pressure behavior of m_p^T cannot be deduced, however, only from the pressure dependence of the product $T_\tau \alpha_p(T_\tau)$, because we have shown in Fig. 4 that the typical power law density scaling with $\gamma = \text{const}$ is not valid for this associated liquid, for which the isochoric fragility m_V^T is not invariant but increases with increasing pressure at $\tau = \text{const}$ (see Fig. 3(b)). A possible explanation of the different effects of pressure on the fragility parameters in case of associated liquids in comparison with those established for other material classes examined herein can be given by the different degrees of the frustrations caused by locally favored structures on crystal symmetry in associated and non-associated liquids. Shintani and Tanaka^{31,32} have shown that the degree of frustrations due to locally favored structures on crystal symmetry is a factor controlling the liquid fragility in a 2D glass-forming spin liquid. In this particular case, the locally favored structure is a pentagon, which has a larger specific volume than that of random liquid structure. These works suggest that the fragility is controlled simply by the number density of pentagons. In general, hydrogen-bonded liquids tend to form locally favored structures of low symmetry due to directional interactions, which indicate that locally favored structures have larger specific volumes than those of random liquid structures. On the other hand, for van der Waals and ionic liquids, locally favored structures with rather high symmetry (i.e., smaller specific volume) may be formed, which provide a possible clarification for the finding that an increase in pressure makes such liquids stronger.

CONCLUSIONS

To sum up, we argued based on the experimental results that the relaxation dynamics of van der Waals liquids exhibit a uniform pattern of behavior when it is analyzed in terms of fragility. Consequently, for this class of liquids, we formulated following three general postulates:

1. Compression brings about the decrease in the isobaric fragility m_p^T .
2. The isothermal fragility m_V^T is an invariant parameter characteristic for a given liquid.
3. The isochoric fragility m_V^T is also an invariant parameter characteristic for a given liquid.

Of great significance is the fact that the above postulates might be also fulfilled in case of ILs as experimentally proved herein for [BMIM][NTf₂]. Moreover, it was pointed out that if the density scaling is satisfied then the behavior of relaxation dynamics is consistent with our postulates. Thus, polymer melts should also obey the rules if their molecular dynamics complies with the power law density scaling. On the other hand, the complex behavior of relaxation dynamics was found in case of associated liquids. This is due to the fact that the compression is able to modify the degree of H-bonds. Consequently, it results in lack of the universality in their relaxation dynamics behavior. Nevertheless, a unifying description of the complex dynamics of H-bonded network is also possible at least to some extent by using our modification of the density scaling law.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Professor C. A. Angell for critical reading of the manuscript. M.P., E.M., A.G., and Z.W. are grateful for the financial support from the Polish National Science Center (the decision no. DEC-2012/04/A/ST/3/00337 within the program MAESTRO 2). Z.W. acknowledges financial assistance from FNP START 2014.

- ¹C. A. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems," *J. Non-Cryst. Solids* **131–133**, 13–31 (1991).
- ²C. A. Angell, P. H. Poole, and J. Shao, "Glass-forming liquids, anomalous liquids, and polymorphism in liquids and biopolymers," *Il Nuovo Cimento D* **16**, 993–1025 (1994).
- ³C. A. Angell, "Formation of glasses from liquids and biopolymers," *Science* **267**, 1924–1935 (1995).
- ⁴C. A. Angell, "The old problems of glass and the glass transition, and the many new twists," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **92**, 6675–6682 (1995).
- ⁵C. A. Angell, "Entropy and fragility in supercooling liquids," *J. Res. NIST* **102**, 171–185 (1997).
- ⁶C. A. Angell (and other participants in the Symposium on Fragility (Bangalore, 2014), including Chap. 21 by A. Grzybowski and M. Paluch), in *Fragility of Glass-Forming Liquids*, edited by A. L. Greer, K. K. Kelton, and S. Sastry (Hindustan Book Agency, New Delhi, 2014).
- ⁷S. Sastry, "The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids," *Nature* **409**, 164–167 (2001).
- ⁸V. N. Novikov, Y. Ding, and A. P. Sokolov, "Correlation of fragility of supercooled liquids with elastic properties of glasses," *Phys. Rev. E* **71**, 061501-1–061501-12 (2005).
- ⁹V. N. Novikov and A. P. Sokolov, "Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids," *Nature (London)* **431**, 961–963 (2004).
- ¹⁰A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann, "Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties," *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2062–2065 (1993).
- ¹¹A. P. Sokolov, "Why the glass transition is still interesting," *Science* **273**, 1675–1676 (1996).
- ¹²C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1405–1478 (2005).
- ¹³G. Floudas, M. Paluch, A. Grzybowski, and K. L. Ngai, *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*, edited by F. Kremer (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011).

- ¹⁴Z. Wojnarowska, G. Jarosz, A. Grzybowski, J. Pionteck, J. Jacquemin, and M. Paluch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 20444–20450 (2014).
- ¹⁵M. Paluch, J. Gapinski, A. Patkowski, and E. W. Fischer, “Does fragility dependent on pressure? A dynamic light scattering study of a fragile glass-former,” *J. Chem. Phys.* **114**, 8048–8055 (2001).
- ¹⁶R. Casalini and C. M. Roland, “Why liquids are fragile?” *Phys. Rev. B* **71**, 014210-1–014210-10 (2005).
- ¹⁷M. Paluch, K. Grzybowska, and A. Grzybowski, “Effect of high pressure on the relaxation dynamics of glass-forming liquids,” *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205117-1–205117-12 (2007).
- ¹⁸M. Paluch, A. Patkowski, and E. W. Fischer, “Temperature and pressure scaling of the α relaxation process in fragile glass formers: A dynamic light scattering study,” *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2140–2143 (2000).
- ¹⁹C. A. Herbst, R. L. Cook, and H. E. King, “Density-mediated transport and the glass transition: high pressure viscosity measurements in the diamond anvil cell,” *J. Non-Cryst. Solids* **172–174**, 265–271 (1994).
- ²⁰R. L. Cook, H. E. King, C. A. Herbst, and D. R. Herschbach, “Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate,” *J. Chem. Phys.* **100**, 5178–5189 (1994).
- ²¹C. Alba-Simionesco, A. Cailliaux, A. Alegría, and G. Tarjus, “Scaling out the density dependence of the α relaxation in glass-forming polymers,” *Europhys. Lett.* **68**, 58–64 (2004).
- ²²N. Gnan, T. B. Schröder, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, and J. C. Dyre, “Pressure-energy correlations in liquids. IV. ‘Isomorphs’ in liquid phase diagrams,” *J. Chem. Phys.* **131**, 234504-1–234504-18 (2009).
- ²³T. S. Ingebrigtsen, L. Bøhling, T. B. Schröder and J. C. Dyre, “Communication: Thermodynamics of condensed matter with strong pressure-energy correlations,” *J. Chem. Phys.* **136**, 061102-1–061102-4 (2012).
- ²⁴L. Bøhling, T. S. Ingebrigtsen, A. Grzybowski, M. Paluch, J. C. Dyre, and T. B. Schröder, “Scaling of viscous dynamics in simple liquids: theory, simulation and experiment,” *New J. Phys.* **14**, 113035-1–113035-12 (2012).
- ²⁵C. Alba-Simionesco and G. Tarjus, “Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers: A scaling hypothesis and its consequences,” *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4888–4894 (2006).
- ²⁶E. Masiewicz, A. Grzybowski, A. P. Sokolov, and M. Paluch, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2643 (2012).
- ²⁷K. Grzybowska, M. Paluch, A. Grzybowski, S. Pawlus, S. Ancherbak, D. Prevosto, and S. Capaccioli, “Dynamic crossover of water relaxation in aqueous mixtures: Effect of pressure,” *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1170–1175 (2010).
- ²⁸P. Kumar, G. Franzese, and H. E. Stanley, “Dynamics and thermodynamics of water,” *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 244114-1–244114-12 (2008).
- ²⁹S. Pawlus, M. Paluch, and A. Grzybowski, “Communication: Thermodynamic scaling of the Debye process in primary alcohols,” *J. Chem. Phys.* **134**, 041103-1–041103-4 (2011).
- ³⁰J. R. Sangoro and F. Kremer, *Acc. Chem. Res.* **45**(4), 525–532 (2012).
- ³¹H. Shintani and H. Tanaka, *Nat. Phys.* **2**, 200–206 (2006).
- ³²H. Shintani and H. Tanaka, *Nat. Mater.* **7**, 870–877 (2008).
- ³³A. Grzybowski, K. Grzybowska, M. Paluch, A. Swietly, and K. Koperwas, *Phys. Rev. E* **83**, 041505-1–041505-7 (2011).
- ³⁴Values of the fitting parameters in the equation of state (Eq. (9) in Ref. [33](#)) are as follows. For TEAC, $A_0 = (0.8076 \pm 0.0004) \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_1 = (6.91 \pm 0.06) \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g K})$, $A_2 = (4.61 \pm 0.20) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{g K}^2)$, $B_{T_0}(p_0) = (3067 \pm 10) \text{ MPa}$, $b_2 = (6.01 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and $\gamma_{\text{EOS}} = 10.13 \pm 0.03$, assuming that $T_0 = 200.0 \text{ K}$ and $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ in the reference state. For DEET, $A_0 = (0.9372 \pm 0.0003) \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_1 = (5.87 \pm 0.04) \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g K})$, $A_2 = (5.12 \pm 0.15) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{g K}^2)$, $B_{T_0}(p_0) = (3785 \pm 10) \text{ MPa}$, $b_2 = (5.60 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and $\gamma_{\text{EOS}} = 10.98 \pm 0.03$, assuming that $T_0 = 197.2 \text{ K}$ and $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ in the reference state. For [BMIM][NTf₂], $A_0 = (0.6439 \pm 0.0001) \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_1 = (4.23 \pm 0.02) \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g K})$, $A_2 = (1.04 \pm 0.04) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{g K}^2)$, $B_{T_0}(p_0) = (3360 \pm 6) \text{ MPa}$, $b_2 = (4.19 \pm 0.01) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and $\gamma_{\text{EOS}} = 10.26 \pm 0.02$, assuming that $T_0 = 182.0 \text{ K}$ and $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ in the reference state.

5.2. ARTYKUŁ NAUKOWY A2

TYTUŁ:

ADAM-GIBBS MODEL IN THE DENSITY SCALING REGIME AND ITS IMPLICATIONS FOR THE CONFIGURATIONAL ENTROPY SCALING

AUTORZY:

E. Masiewicz, A. Grzybowski, K. Grzybowska, S. Pawlus, J. Pionteck, M. Paluch

REFERENCJA:

Scientific Reports 5, 13998 (2015)

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Adam-Gibbs model in the density scaling regime and its implications for the configurational entropy scaling

Received: 25 March 2015

Accepted: 31 July 2015

Published: 14 September 2015

Elżbieta Masiewicz^{1,2}, Andrzej Grzybowski^{1,2}, Katarzyna Grzybowska^{1,2}, Sebastian Pawlus^{1,2}, Jürgen Pionteck³ & Marian Paluch^{1,2}

To solve a long-standing problem of condensed matter physics with determining a proper description of the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics near the glass transition, we have extended the well-known Adam-Gibbs model to describe the temperature-volume dependence of structural relaxation times, $\tau_\alpha(T, V)$. We also employ the thermodynamic scaling idea reflected in the density scaling power law, $\tau_\alpha = f(T^{-1}V^{-\gamma})$, recently acknowledged as a valid unifying concept in the glass transition physics, to differentiate between physically relevant and irrelevant attempts at formulating the temperature-volume representations of the Adam-Gibbs model. As a consequence, we determine a straightforward relation between the structural relaxation time τ_α and the configurational entropy S_C , giving evidence that also $S_C(T, V) = g(T^{-1}V^{-\gamma})$ with the exponent γ that enables to scale $\tau_\alpha(T, V)$. This important findings have meaningful implications for the connection between thermodynamics and molecular dynamics near the glass transition, because it implies that τ_α can be scaled with S_C .

The phenomenon of glass transition is an important and intriguing area of research in condensed matter physics, which is continuously attracting a lot of the researchers attention. A key problem in this field is to develop the physical model that will be able to describe the evolution of the structural relaxation time, τ_α , or alternatively viscosity, η , on approaching the glass transition. So far, the most efforts have been devoted to the analysis and the correct description of the temperature dependence of τ_α at ambient pressure. In this context, the question is often raised whether the structural relaxation dynamics diverges at some finite temperature. However, the major challenge is to deliver the appropriate equation of state, *i.e.*, the analytical expression for τ_α in the full (temperature-pressure-volume) thermodynamic space. This challenge is driven by the fact that the experimental studies of the molecular dynamics of glass-forming systems at elevated pressure are now possible in many laboratories around the world.

Among variety of models proposed for description of the temperature dependence of τ_α , the entropy-based model formulated by G.Adam and J.H.Gibbs (AG)¹ has become one of the most discussed as reflected in the number of citations (cited more than 4000 times). This seminal work provides a connection between thermodynamic and dynamic quantities. According to this model, the structural relaxation time of supercooled liquid is controlled by the configurational entropy $S_C(T)$ which determines the size of cooperatively rearranging regions (CRR) and represented by the following formula

¹Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland. ²Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research, 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, Poland. ³Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Str. 6, D-01069 Dresden, Germany. Correspondence and requests for materials should be addressed to E.M. (email: emasiewicz@us.edu.pl)

$$\tau_{\alpha} = \tau_0 \exp \left(\frac{A}{TS_C} \right) \quad (1)$$

Here, $S_C(T)$ is defined as the configurational entropy, and estimated as the difference between the entropy of the melt and the vibrational contribution to the entropy (rather from the glass than from the crystal)², $S_C(T) = S^{\text{melt}} - S^{\text{vib}}$. The constant A is related to the intermolecular potential and is proportional to the free energy barrier (per molecule in CRR) for rearrangement $\Delta\mu$ while τ_{AG} is the value of structural relaxation time in the limit of high temperatures. CRRs are defined as the smallest volume elements that can relax to the new configurations independently of their environment.

In the last decade, a lot of interest has been directed toward the analysis of molecular dynamics of supercooled liquids in terms of thermodynamic scaling^{3–17}. This alternative approach is very appealing due to the possibility of universal description of relaxation phenomena for all supercooled liquids based on the generalized Lennard-Jones potential¹⁸. According to the thermodynamic scaling, some dynamic quantities can be scaled into a single master curve if they are plotted versus $T^{-1}V^{-\gamma}$, where T is the system temperature; V is the system specific volume and γ is the scaling exponent^{13,14}.

$$\log x = f(T^{-1}V^{-\gamma}) \quad (2)$$

The variable x denotes one of the dynamic quantities, such as the structural relaxation time τ_{α} , viscosity η , or other dynamic property. The key quantity is here the scaling exponent γ . At the first stage of development of the thermodynamic scaling approach, it was postulated¹⁹ that the value of scaling exponent should be equal to 4 in accordance with the initial finding for OTP^{19,20}. However, it has been subsequently demonstrated by a number of research groups that the value of γ can significantly differ from 4 for other glass formers. For example, for van der Waals liquids:

PDE: $\gamma = 4.5$, BMPC: $\gamma = 7.0$, BMMPC: $\gamma = 8.5^{12-15,17,21,22}$; for polymers: $1.9 \leq \gamma \leq 5.6^{23-27}$; for ionic liquids: $2.25 \leq \gamma \leq 3.7^{12,16,28}$; for substances with hydrogen bonds: sorbitol: $\gamma = 0.13^{12,13}$, salol: $\gamma = 5.2^{12,13,17,21}$. Major advances in understanding of the molecular basis of thermodynamic scaling and its relation to macroscopic thermodynamic properties of viscous systems have been possible to achieve by performing molecular dynamics (MD) simulations. Assuming that a short range effective intermolecular potential can be approximated by a combination of dominating repulsive inverse power law and small attractive background, the validity of the thermodynamic scaling was demonstrated on the basis of MD simulations^{7,16,29–34}.

$$U_{\text{eff}}(r) = 4\varepsilon(\sigma/r)^{3\gamma_{\text{IPL}}} - A_t, \quad (3)$$

where ε , σ are respectively the potential well depth and the finite distance of the zero potential, which are the typical parameters of the Lennard-Jones potential, and A_t is a small attractive background. Moreover, it was pointed out that the parameter γ_{IPL} can be identified with the scaling exponent γ in the thermodynamic scaling law (Eq. (2)). This straightforward connection between both exponents made the thermodynamic scaling very attractive approach.

In this context, it is natural to ask how the thermodynamic scaling is incorporated into the AG model. Answering this question requires converting the temperature-dependent AG model (AG(T)) to its T-V representation AG(T, V). Furthermore, the generalization of the AG(T) model to T-V variables might be essential for testing its validity in general.

In this paper, we propose an extension of the original AG model (Eq. (1)) taking into account the combined effect of temperature and volume changes on τ_{α} . Consequently, we aim to verify whether or not the concept of thermodynamic scaling is consistent with the modified Adam-Gibbs model. These considerations lead us to very important implications for the temperature-density scaling rule for the configurational entropy S_C and the well-grounded relation between τ_{α} and S_C .

Theory

In order to apply the AG model, presented by Eq. (1), it is essential to know the form of S_C . The temperature-dependent form of S_C , originally proposed by Adam and Gibbs, is given by

$$S_C(T, P \cong 0) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_p}{T'} dT' = S_{\infty} - \frac{K_p}{T}, \quad (4)$$

The difference between the isobaric heat capacity of the liquid and crystalline (or the glass) phase varies inversely with temperature, $\Delta C_p = K_p/T$, which was found for several glass-formers by R. Richert and C. A. Angell³⁵ by comparing the behavior of the dielectric relaxation time with the experimentally obtained configurational entropy. K_p is a constant parameter, T_k is Kauzmann's temperature and $S_{\infty} = K_p/T_k$ is the limiting value of S_C at very high temperature.

The AG(T) expression (Eq. (1)) can also be derived by considering both temperature and pressure dependence of S_C . The configurational entropy decreases on cooling or with an increase in pressure. Thus, the consideration of the dependence of S_C also on pressure, not only on temperature, is

very essential. This problem was investigated by Casalini *et al.*³⁶ by adding the term S^{isoth} to Eq. (4), $S_C(T, P) = S^{isobar} + S^{isoth}$, which explicitly involves the isothermal pressure variation of thermal expansion,

$$S_C(T, P) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_P}{T'} dT' - \int_{P_0}^P \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P'} dP'. \quad (5)$$

If the dependence of the configurational entropy on volume and temperature, *i.e.*, $S_C(T, V)$ is known, a much more direct way to test the connection between $AG(T, V)$ and the thermodynamic scaling is to study the molecular dynamics by $T-V$ representation of Eq. (1).

To determine the $T-V$ version of Eq. (1), we consider the system entropy as a function of temperature and volume, the total differential of which is given as follows

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (6)$$

Using the well-known Maxwell's thermodynamic relationship, $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$, and $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$, Eq. (6) can be rewritten as

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV, \quad (7)$$

which leads to a temperature-volume function for configurational entropy, $S_C(T, V) = S^{isochor} + S^{isoth}$,

$$S_C(T, V) = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_V}{T'} dT' + \int_{V_k}^V \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'} dV', \quad (8)$$

where the first integral with respect to temperature is calculated from the difference between the isochoric heat capacity of the melt and the vibrational contribution to the isochoric heat capacity (rather from the glass than from the crystal)², $\Delta C_V = C_V^{melt} - C_V^{vib}$. It also can be approximately described over a limited range by K_V/T , with a constant K_V , similarly to its isobaric counterpart³⁶. The second integral with respect to volume constituting $S_C(T, V)$ is calculated from the difference between the temperature derivatives of pressure of the melt and the contribution related to the vibrational modes (rather from the glass than from the crystal)²,

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{melt} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{vib}.$$

Here, we assume that the vibrational part of the difference between the temperature derivatives of pressure is constant and can be regarded as a fitting parameter. The assumed lower limits of the integrals are respectively Kauzmann's temperature, T_k , and the volume at Kauzmann's temperature for the examined material, V_k .

The pressure dependence of temperature at a constant volume can be estimated by using an equation of state (EOS)³⁷

$$V(T, P) = V_0 \left[1 + \frac{\gamma_{EOS}}{B_T(P_0)} (P - P_0) \right]^{-1/\gamma_{EOS}}, \quad (9)$$

Where $B_T(P_0)$ is the isothermal bulk modulus at a reference pressure P_0 , parameterized by an exponential temperature function as $B_T(P_0) = b_0 \exp[-b_2(T - T_0)]$, $V_0 = V(P_0)$ is the volume at the reference pressure parameterized by a quadratic temperature function, $V_0 = A_0 + A_1(T - T_0) + A_2(T - T_0)^2$, where $T_0 = T_g(P_0)$ is the glass transition temperature at P_0 , and γ_{EOS} is a material constant independent of thermodynamic conditions. It is worth noting that the exponent γ_{EOS} is also related^{18,37-40} to the exponent γ_{IPL} in the effective short-range intermolecular potential given by Eq. (3). However, in case of real materials, we have observed^{8,9,28,37-39} that $\gamma_{EOS} \succ \gamma$, where γ is the density scaling exponent for dynamic quantities in terms of Eq. (2). This discrepancy can be argued^{8,41} by considerably different values of the density scaling exponent for the dynamic quantities and the total system entropy, which have been established for real glass formers.

In Eq. (9), $A_0, A_1, A_2, b_0, b_2, \gamma_{EOS}$ are fitting parameters. Defining new quantities $\delta = -b_2 B_T(P_0)/\gamma_{EOS}$ and $\omega = A_1 + 2A_2(T - T_0)$, the melt part of difference of the temperature derivative of pressure is then given by

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{melt} = \delta \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma_{EOS}} - 1 \right] + \omega \frac{B_T(P_0)}{V} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma_{EOS}-1}. \quad (10)$$

Consequently, the integral of Eq. (10) takes the following form

$$\int_{V_k}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V'}^{melt} dV' = -\delta(V - V_k) + \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} (V^{1-\gamma_{EOS}} - V_k^{1-\gamma_{EOS}}) \times \{\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS}-1}\}. \quad (11)$$

Inserting Eq. (11) and $S^{isochor} = S_\infty - K_V/T$ into Eq. (8), we find the expression for $S_C(T, V)$,

$$\begin{aligned} S_C(T, V) &= S_\infty - \frac{K_V}{T} + \left\{ -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{vib} + \delta \right] (V - V_k) + \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} (V^{1-\gamma_{EOS}} - V_k^{1-\gamma_{EOS}}) \right. \\ &\quad \left. \times [\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS}-1}] \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Finally, taking into account the classical AG equation (Eq. (1)) and the expression $S_C(T, V)$, we obtain the AG(T, V) representation for $\tau_\alpha(T, V)$

$$\begin{aligned} \tau_\alpha(T, V) &= \tau_0 \exp \left\{ (A) / \left[T - T_{0AG} + T \frac{1}{S_\infty} \left\{ -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{vib} + \delta \right] (V - V_k) + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} (V^{1-\gamma_{EOS}} - V_k^{1-\gamma_{EOS}}) \times [\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS}-1}] \right\} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (13)$$

where $T_{0AG} = K_V/S_\infty$ and the parameter A is defined as $C_{AG} \Delta \mu / S_\infty$, where C_{AG} is a constant.

If the structural relaxation time and the configurational entropy obey the thermodynamic scaling law in the form of the power law density scaling, $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$ and $S_C = G(TV^\gamma)$, then a consequence of the thermodynamic scaling hypothesis for the elementary activation energy in the material-specific coefficient A of Adam-Gibbs approach (Eq. (1)) is that it is expected to be not a constant but to comply with a power law dependence of volume in the form $A = A(V) \rightarrow A'V^{-\gamma}$. The scenario for the volume (or density) dependence of A in the AG equation was postulated by C. Alba-Simionesco *et al.*⁴², but it was not tested. Using the Kob-Andersen binary Lennard-Jones mixture, an explicit simulation tests of TV^γ -scaling of S_C and τ_α in terms of the AG model as well as the scaled volume dependent change in $A(V)$ was successfully performed by S. Sengupta *et al.*⁴³. Following this approximation, we propose the second formula for $\tau_\alpha(T, V)$, which is a modified Eq. (13) by involving the volume contribution to the parameter A

$$\begin{aligned} \tau_\alpha(T, V) &= \tau_0 \exp \left\{ (A'V^{-\gamma}) / \left[T - T_{0AG} + T \frac{1}{S_\infty} \left\{ -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^{vib} + \delta \right] (V - V_k) + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \frac{1}{1 - \gamma_{EOS}} (V^{1-\gamma_{EOS}} - V_k^{1-\gamma_{EOS}}) \times [\delta V_0^{\gamma_{EOS}} + \omega B_T(P_0) V_0^{\gamma_{EOS}-1}] \right\} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

where the scaling exponent γ is computed from standard methods. The AG(T, V) model, in this form, is a good candidate to be a TV^γ -scaling model. It should be noted that Eq. (14) with the density dependent parameter A also satisfies some earlier suggestions (e.g. that made by Johari⁴⁴) that the parameter A should depend on pressure.

Results and Discussion

In order to verify the equations (13) and (14), we have carried out the high pressure dielectric spectroscopy studies of simple van der Waals liquid, *Tributyl-2-acetylcitrate* (TBAC) with the aim to determine the temperature and pressure dependence of structural relaxation times. Dielectric spectra were measured both at isobaric (0.1 and 200 MPa) and isothermal conditions (199.0 K, 202.5 K, 205.9 K, 209.0 K, 212.9 K, 216.5 K, 225.9 K and 240.7 K) over a wide frequency range from 10^{-2} to 10^6 Hz. In Fig. 1a and Fig. 1b, we show a number of representative dielectric loss spectra obtained at various temperatures at ambient pressure and as a function of pressure at constant temperature, $T = 216.5$ K, respectively. Lowering temperature has a similar effect as increasing pressure, *i.e.*, in both cases, the relaxation peaks moves to lower frequencies. By analyzing all the measured spectra, we have determined the temperature and pressure dependence of the structural relaxation times, which were calculated from the inverse of

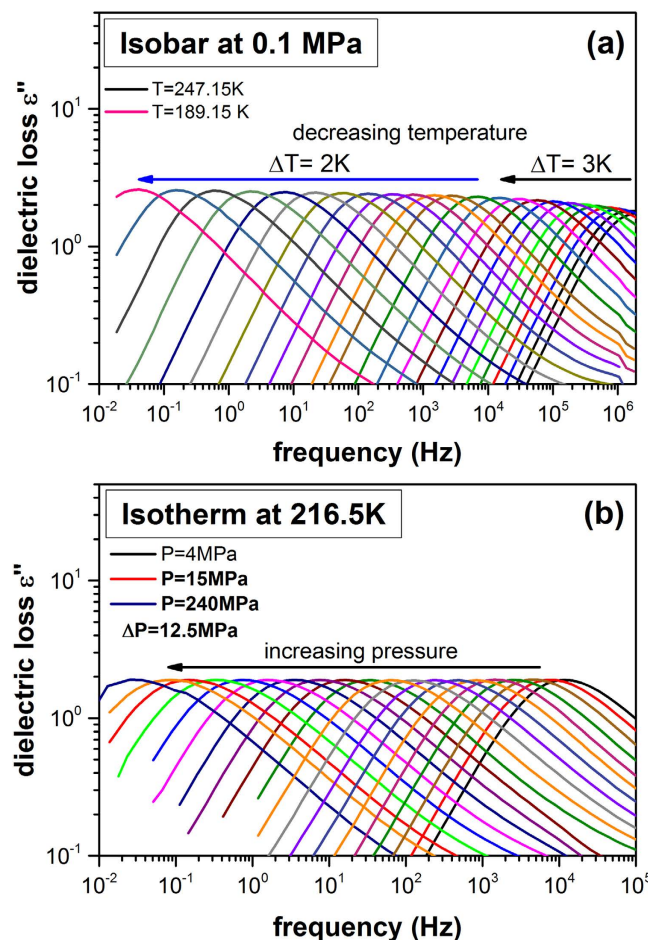


Figure 1. Imaginary part of the dielectric loss spectra $\varepsilon''(\omega)$ for TBAC vs frequency for (a) isobaric measurements at 0.1 MPa in the temperature range 189.15 K–247.15 K in steps of 3 K and 2 K; (b) for isothermal measurements at 216.5 K under increasing pressure.

the frequency corresponding to peak maxima, $\tau_\alpha = (2\pi f_{\max})^{-1}$. Eventually, using structural relaxation times in various thermodynamic conditions (T and P), it was possible to construct the 3D relaxation map depicted in Fig. 2.

As a next step toward the experimental verification of the equations (13) and (14), it is necessary to convert the T - P data to their T - V representation. Therefore, apart from the high pressure dielectric studies, we additionally performed PVT measurements. Figure 3a displays the experimentally obtained temperature dependences of specific volume $V(T)$ isobars at labeled pressures, in the range of 10 MPa–200 MPa. The experimental PVT data for TBAC were satisfactorily parameterized by means of the EOS equation of state (Eq. (9) - solid lines) with the following values of its fitting parameters as well as errors and relative errors of their determination: $A_0 = (0.8685 \pm 0.0004) \text{ cm}^3/\text{g}$ [$\Delta_r A_0 = 0.04\%$], $A_1 = (6.95 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1}/\text{g}$ [$\Delta_r A_1 = 0.7\%$], $A_2 = (4.39 \pm 0.16) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ K}^{-2}/\text{g}$ [$\Delta_r A_2 = 3.6\%$], $b_0 = (3149 \pm 9) \text{ MPa}$ [$\Delta_r b_0 = 0.3\%$], $b_2 = (5.80 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [$\Delta_r b_2 = 0.3\%$], $\gamma_{\text{EOS}} = 10.09 \pm 0.02$ [$\Delta_r \gamma_{\text{EOS}} = 0.2\%$], assuming the reference state at a fixed glass transition temperature $T_0 = 186.06 \text{ K}$ at ambient pressure. The value of adjusted R^2 is equal to 0.99998. The above set of data enables us to convert $\tau_\alpha(T, P)$ to $\tau_\alpha(T, V)$, and finally to construct 3D or 2D plots of the structural relaxation times versus T and V , required to perform the test for the validity of the AG(T, V) model. The best 3D numerical fit of $\tau_\alpha(T, V)$ for TBAC data to Eq. (13) was obtained with the well-adjusted coefficient R^2 equal to 0.99894 and the values of the fitting parameters $\log_{10}(\tau_0/[\text{s}]) = -11.65 \pm 0.14$ [$\Delta_r \log_{10} \tau_0 = 1.2\%$], $A = (1484 \pm 44) \text{ K}$ [$\Delta_r A = 3.0\%$], $T_{0\text{AG}} = (153.17 \pm 1.00) \text{ K}$ [$\Delta_r T_{0\text{AG}} = 0.7\%$], $(\partial P / \partial T)_{V}^{\text{vib}} = (0.16 \pm 0.23) \text{ MPa/K}$ [$\Delta_r (\partial P / \partial T)_{V}^{\text{vib}} = 150.0\%$], $S_\infty = (0.62 \pm 0.06) \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [$\Delta_r S_\infty = 9.7\%$]. The resulting fit to Eq. (13) is depicted in Fig. 4.

It should be emphasized that Eq. (13) has, in general, thirteen parameters, but only five of them are free in the fitting procedure. The other parameters were fixed. Their values were earlier established from PVT measurements using the equation of state ($A_0, A_1, A_2, b_0, b_2, \gamma_{\text{EOS}}, T_0$), whereas the value of V_k was calculated from the equation of state at T_k where the temperature T_k was determined from fitting the dielectric isobar at 0.1 MPa to the VFT equation, $\tau_\alpha = \tau_{0\text{VFT}} \exp[B/(T - T_{0\text{VFT}})]$, on the assumption

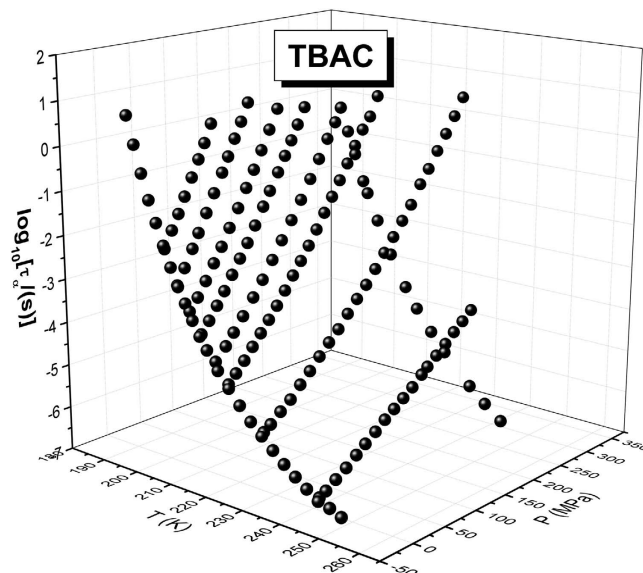


Figure 2. Three-dimensional plot of decimal logarithms of isobaric and isothermal structural relaxation times of TBAC as a function of temperature T and pressure P .

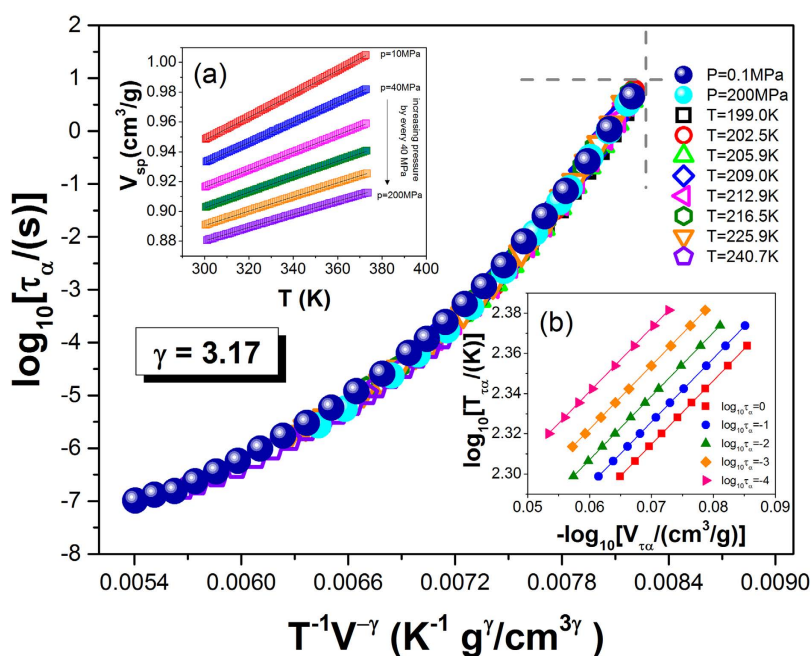


Figure 3. Temperature and pressure dependences of structural relaxation times vs scaling quantity $T^{-1}V^{-\gamma}$ with $\gamma = 3.17$. The inset (a) presents isobaric PVT data, $V(T)$. Solid lines are fits to equation of state (EOS) (Eq. (9)). The inset (b) presents double logarithmic plot of the temperature T_{τ_α} versus the volume V_{τ_α} at $\tau_\alpha = \text{const}$ for several relaxation times τ_α , which has been used to found the value of the scaling exponent $\gamma = 3.17 \pm 0.01$ as a slope of the linear dependences.

that $T_{0VFT} = T_k^{35}$. Here, for TBAC, $T_k = 156.29 \text{ K}$ and $V_k(T_k, P_0) = 0.8482 \text{ cm}^3/\text{g}$. In this context, it is worth noting that this equation basically has the same number of free fitting parameters as the previous one, because the additional parameter γ in Eq. (14) was determined from the criterion for the density scaling^{45,46}. The value of the scaling exponent γ , required to construct the thermodynamic scaling plot, was determined from the linear regression of $\log_{10} T_{\tau_\alpha}$ against $\log_{10} V_{\tau_\alpha}$ at a few constant structural relaxation times (Fig. 3b). As can be seen in Fig. 3b, the best linear fit was achieved for the value $\gamma = 3.17 \pm 0.01$. Using this value of the exponent γ , we constructed the scaling curve by plotting the structural relaxation

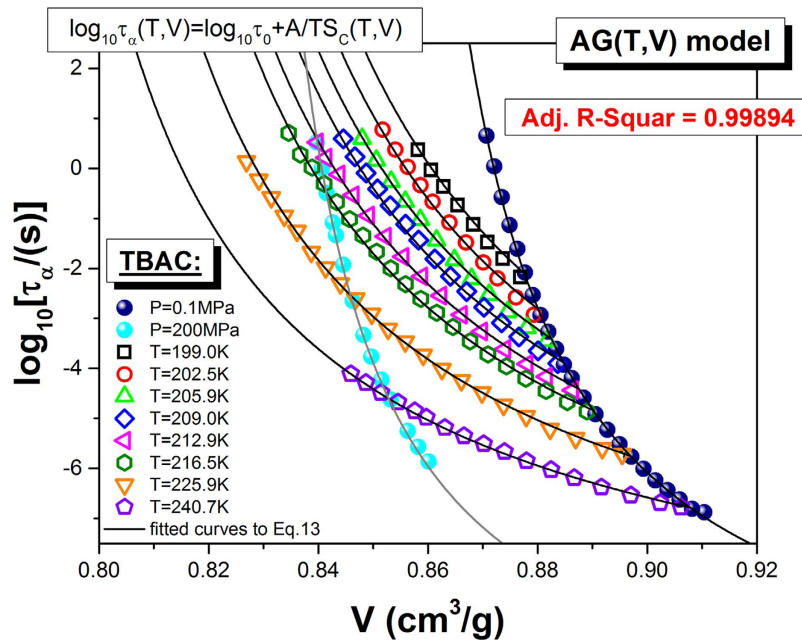


Figure 4. The test of AG(T, V). The solid lines represent the best fits of $\tau_\alpha(T, V)$ to Eq. (13), projected on the $\tau_\alpha - V$ plane.

times versus the product of the temperature T and the specific volume V raised to the exponent γ . It is obvious from Fig. 3 that all the scaled experimental isobars and isotherms collapse onto a single master curve. This result is in accord with a general observation of the validity of thermodynamic scaling for van der Waals liquids.

The volume dependence of isothermal and isobaric structural relaxation times determined from dielectric measurements and the best fitting curves obtained using Eq. (14) are displayed in Fig. 5, with the well-adjusted coefficient R^2 equal to 0.99927 and the following values of the fitting parameters of Eq. (14): $\log_{10}(\tau_0/[s]) = -10.92 \pm 0.10$ [$\Delta_r \log_{10} \tau_0 = 0.9\%$], $A' = (771 \pm 18) K \text{ cm}^3/\text{g}^\gamma$ [$\Delta_r A' = 2.3\%$], $T_{0AG} = (156.87 \pm 0.72) K$ [$\Delta_r T_{0AG} = 0.5\%$], $(\partial P/\partial T)_V^{vib} = (1.23 \pm 0.08) \text{ MPa/K}$ [$\Delta_r (\partial P/\partial T)_V^{vib} = 6.5\%$], $S_\infty = (0.47 \pm 0.03) \text{ JK}^{-1} \text{ g}^{-1}$ [$\Delta_r S_\infty = 6.4\%$]. As can be seen, a satisfactory agreement between fits and the experimental points has been achieved. The quality of the fits to Eqs. (13) and (14), imply that the TV-generalized AG model, represented by both the two equations, provides a satisfactory description of experimental data. Analyzing errors of determination for each fitting parameter, we can also confirm the statement that a satisfactory description of experimental data is achieved, because most relative errors of determination of the values of the fitting parameters are less than 3%, and only the error of determination for the value $(\partial P/\partial T)_V^{vib}$ exceeds the value of this parameter in case Eq. (13), while Eq. (14) is devoid of such a problem. These facts can have influence on further discussion about correctness and applicability of both equations. Nevertheless, a comparison of the values of the adjusted R^2 obtained from fitting experimental data to Eq. (13) (Adj. $R^2 = 0.99894$) and Eq. (14) (Adj. $R^2 = 0.99927$) seems to indicate that both the equations lead to the same outcome. Does it indeed mean that both the equations are internally consistent with the thermodynamic scaling concept?

To answer this question we refer to our recent findings reported in ref. 47. As we pointed out there, one can formulate some general rules for isobaric m_P^T and isochoric m_V^T fragilities, i.e., (i) *compression brings about the decrease in the isobaric fragility m_P^T* and (ii) *the isochoric fragility m_V^T is an invariant parameter with pressure*. They are both valid if the density scaling is satisfied. Consequently, on the basis of above rules, we will be able to check the correctness of the derived equations, because if they work the appropriate trend in the fragilities behavior should be reproduced. The isobaric and isochoric fragilities can be defined in the following way

$$m_x = \left. \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g, x=\text{const}}, \quad (15)$$

where x stands for either P or V , depending on the thermodynamic conditions. Analyzing the temperature dependences of the structural relaxation time at constant pressures, we found for TBAC that m_P , calculated from Eq. (13), systematically increases with increasing pressure. It is shown in Fig. 6 (solid squares). Similarly, we calculated the isochoric fragility m_V from Eq. (13) and tested it as a function of

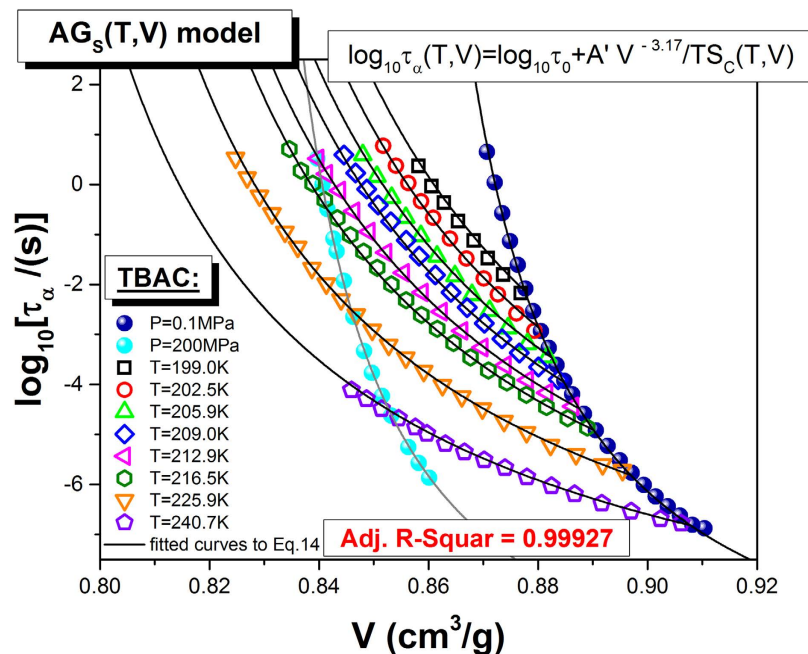


Figure 5. Plot of the isobaric and isothermal relaxation data of TBAC vs specific volume. The solid lines represent the best fits of $\tau_\alpha(T, V)$ to Eq. (14), projected on the $\tau_\alpha - V$ plane.

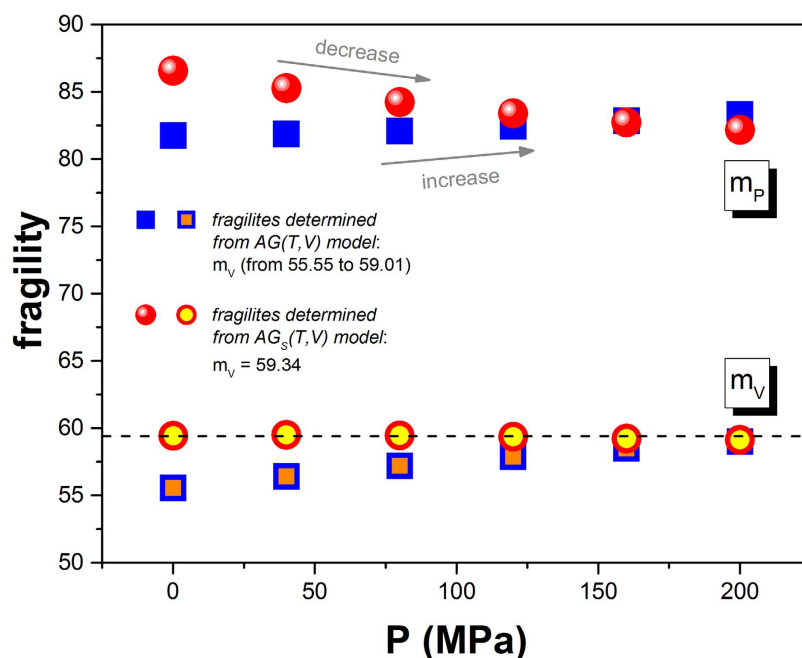


Figure 6. Pressure dependences of isobaric fragilities calculated by means of the $AG(T, V)$ and $AG_s(T, V)$ models (given by Eqs. (13) and (14), respectively) in the pressure range (0.1–200) MPa at $\tau_\alpha = 100$ s and the pressure dependence of isochoric fragilities determined from both the models.

pressure. The values of m_v were depicted by open square symbols in the same figure. As can be seen, m_v is not a constant, which is in contradiction with the invariant isochoric fragility rule. In fact, m_v appears to be continuously increasing with increasing pressure, giving a value range of m_v varying from 55.55 to 59.01. Thus, the $AG(T, V)$ model, represented by Eq. (13), exhibits patterns of behavior for the pressure dependences of m_p and m_v which are not consistent with those observed commonly for simple van der Waals liquids. On the other hand, solid circles in Fig. 6 represent the dependence $m_p(P)$ obtained from Eq. (14). The value m_p decreases in the experimental pressure range from $m_p = 86.56$ at ambient pressure

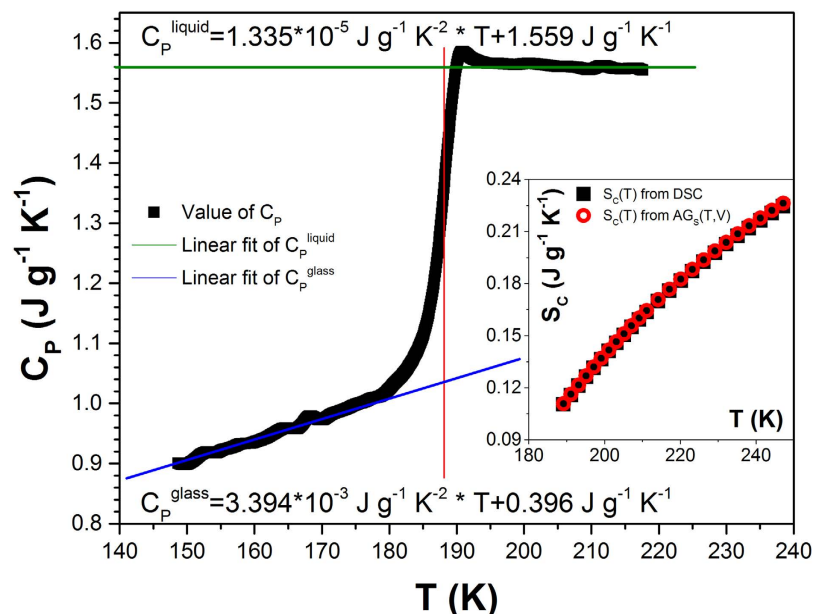


Figure 7. Temperature dependences of the heat capacity for TBAC established from TOPEM measurements. The inset shows comparison of the dependence $S_c(T)$ determined from the heat capacity measurements at ambient pressure with that calculated from Eq. (12) with the values of its parameters found from fitting $\tau_\alpha(T, V)$ to Eq. (14).

to $m_p = 82.17$ at $P = 200$ MPa, which agrees with the general trend found in case of van der Waals liquids. In addition, we have established that m_V is pressure-independent within error bars and has a constant value equal to 59.34 at investigated pressure range (open circles in Fig. 6).

From the comparison of the isobaric and isochoric fragilities, obtained from Eq. (13) and Eq. (14), we can see that these equations lead to both quantitatively and qualitatively different results. The above analysis unambiguously shows that the appropriate form of AG-model transformed to the T-V thermodynamic space is that given by Eq. (14), which complies with the following compact representation

$$\tau_\alpha(T, V) = \tau_0 \exp \left(\frac{A'}{TV^\gamma S_c(T, V)} \right). \quad (16)$$

It should be stressed that the AG(T, V) model expressed by Eq. (14) has turned out to be consistent with the thermodynamic scaling idea, although Eq. (14) has been derived without any scaling assumptions for the configurational entropy $S_c(T, V)$, because the latter has been employed in Eq. (16) by using Eq. (12). This finding raises a subsequent important question concerning the scaling of the configurational entropy. According to this, S_c calculated from Eq. (12) should be possible to collapse onto a single curve by plotting it as a function of TV^γ . Thus, our next step is to check whether or not the configurational entropy S_c , similarly to the structural relaxation time τ_α , satisfies the TV^γ -scaling rule. Prior to doing that, we verify the results given by Eq. (12) with the values of its parameters taken from the fitting experimental dependence $\tau_\alpha(T, V)$ to Eq. (14). In Fig. 7, we present the temperature dependence of isobaric heat capacity at ambient pressure obtained from the differential scanning calorimetry (DSC) measurements with stochastic temperature modulation (TOPEM). Based on this data, we determined the configurational entropy (see the inset in Fig. 7) by taking the definite integral $\int_{T_k}^T (\Delta C_p / T') dT'$, where the value of T_k is the same as that assumed to fit the dielectric structural relaxation times to Eqs (13) and (14), and ΔC_p is taken as the difference between two linear functions describing respectively temperature behavior of C_p^{liquid} and C_p^{glass} . In the inset in Fig. 7, we also show a very satisfactory agreement between the dependence $S_c(T)$ determined from the heat capacity measurements (solid squares) at ambient pressure and that obtained from Eq. (12) (open circles) at ambient pressure, based on the same values of its fitting parameters as those which very well describe the dependence $\tau_\alpha(T, V)$ in terms of Eq. (14). After this additional confirmation of the validity of Eq. (12), we analyze the temperature and volume dependences of the configurational entropy (see Fig. 8a), and plot the dependences $\log_{10} T_{S_c}(\log_{10} V_{S_c})$ at a few constant S_c (Fig. 8b). As can be seen, these dependences have a linear character. From the simple linear regression, we have found that the value of the slope of all the isoentropic lines ($\gamma_{S_c} = 3.17 \pm 0.03$) is the same as the value of the scaling exponent for the structural relaxation time ($\gamma = 3.17 \pm 0.01$). It means

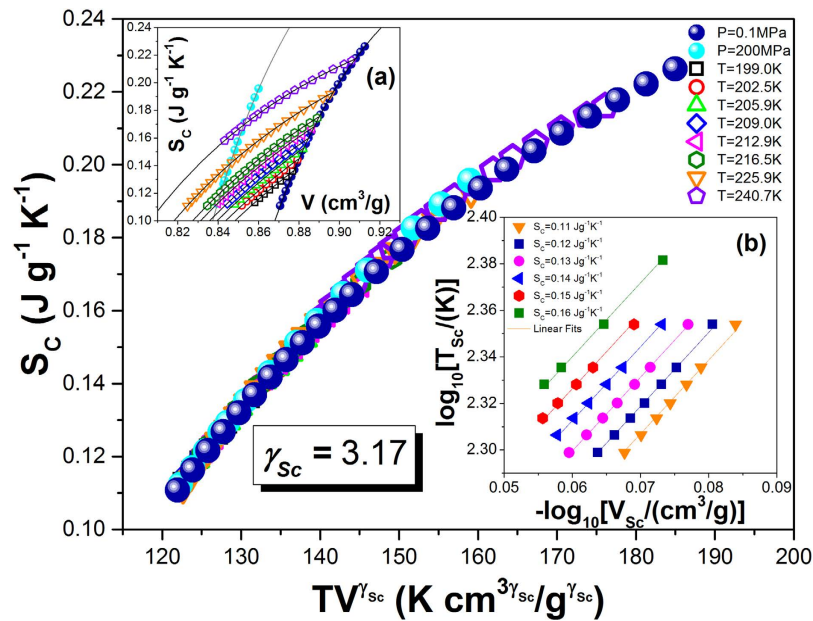


Figure 8. Density scaling of the configurational entropy for TBAC vs the scaling quantity $TV^{\gamma_{sc}}$ with $\gamma_{sc} = 3.17$. The insets present (a) temperature and volume dependences of S_C , and (b) double logarithmic plot of the temperature T_{sc} versus the volume V_{sc} at $S_C = \text{const}$ for several configurational entropies S_C , which has been used to find the value of the scaling exponent $\gamma_{sc} = 3.17 \pm 0.03$ as a slope of the linear dependences.

that we are able to scale the configurational entropy (see Fig. 8) with the value of the scaling exponent, which very well corresponds to that established for the structural relaxation time ($\gamma_{sc} = \gamma$).

Conclusions

The latter finding has very important implications for making a final identification of the role of entropy in the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics near the glass transition. An important consequence of the found equivalence of the values of the scaling exponents γ and γ_{sc} for the structural relaxation time τ_α and the configurational entropy S_C should be a subsequent scaling of τ_α vs S_C . As can be seen in Fig. 9, this scaling indeed occurs, because the structural relaxation times of TBAC can be plotted onto a single master curve as a function of the configurational entropy. This meaningful result clearly shows that the structural relaxation time can be a single variable function of the configurational entropy, $\tau_\alpha = h(S_C)$, although the more complex formula (Eq. (16)) is required to meet the power law density scaling criterion in terms of the AG model originally based on Eq. (1). An essential impact of the configurational entropy on the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics near the glass transition has been anticipated for many years. For instance, Wolynes and coworkers suggested^{48,49} a function $\tau_\alpha = h(S_C)$ based on the random first-order transition theory and showed⁵⁰ the power law density scaling of S_C using simulation data in a simple model based on the Lennard-Jones potential. To achieve the power law density scaling $S_C = G(TV^{\gamma_{sc}})$ with $\gamma_{sc} = \gamma$ for real glass formers, Casalini and Roland proposed^{51–53} an alternative way to calculate S_C , which requires determining reference values of S_C along a chosen isochrone $\tau_\alpha = \text{const}$. In this paper, for the first time based on experimental data analyses and without making any limiting assumptions for the configurational entropy calculations, we show that both the structural relaxation time and the configurational entropy follow the same pattern of the power law density scaling behavior, which relies on the same value of the scaling exponent γ , i.e., $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$ and $S_C = G(TV^\gamma)$. In this way, we solve a long-standing problem with determining the proper effect of thermodynamics on molecular dynamics near the glass transition. The found single variable function, $\tau_\alpha = h(S_C)$, which is a consequence of the density scaling laws, $\tau_\alpha = F(TV^\gamma)$ and $S_C = G(TV^\gamma)$, has a decreasing character (see Fig. 9) which implies that a decrease in the configurational entropy straightforwardly causes the dramatic slowdown in the molecular dynamics (reflected in the rapid increase in its time scale) near the glass transition. Thus, the configurational entropy seems to be sufficient to govern the structural relaxation of supercooled liquids without any contributions from additional factors. For comparison, we have very recently established⁴¹ that such an exclusive impact is not made on the structural relaxation by the total system entropy S and the excess entropy S_{ex} (defined as the difference between the total system entropy and the entropy of an ideal gas at the same density and temperature), although both S and S_{ex} obey the density scaling law. For S and S_{ex} , the values of the scaling

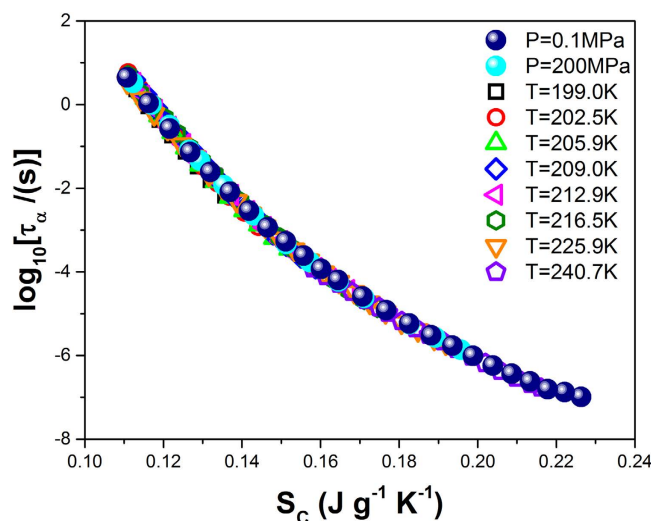


Figure 9. Plot of the decimal logarithm of structural relaxation times of TBAC vs the configurational entropy calculated from Eq. (12) with the values of its parameters found by fitting $\tau_\alpha(T, V)$ to Eq. (14).

exponents have been found by us to be considerably different from that valid for τ_α of a given glass former, and consequently the different values of the scaling exponents rationalize the decoupling observed by us between τ_α and S (or S_{ex}) and imply that the relation between τ_α and S (or S_{ex}) requires supplementing with an additional density factor⁴¹. In this context, our findings reported herein become especially useful for further investigations, because they suggest a way to formulate an optimal model of the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics of supercooled liquids, which is expected to be able to take a form of a single variable function of the configurational entropy S_C or the scaling variable TV^γ in the power law density scaling regime.

References

- Adam, G. & Gibbs J. H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.* **43**, 139–146 (1965).
- Johari, G. P. Contributions to the entropy of a glass and liquid, and the dielectric relaxation time. *J. Chem. Phys.* **112**, 7518–7523 (2000).
- Casalini, R. & Roland, C. M. An equation for the description of volume and temperature dependences of the dynamics of supercooled liquids and polymer melts. *J. Non-Cryst. Solids*. **353**, 3936–3939 (2007).
- Urban, S. & Würflinger, A. Thermodynamical scaling of the low frequency relaxation time in liquid crystalline phases. *Phys. Rev. E* **72**, 021707-1–021707-4 (2005).
- Koperwas, K. *et al.* Pressure coefficient of the glass transition temperature in the thermodynamic scaling regime. *Phys. Rev. E* **86**, 041502-1–041502-6 (2012).
- Reiser, A., Kasper, G. & Hunklinger, S. Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules. *Phys. Rev. B* **72**, 094204-1–094204-7 (2005); Reiser, A., Kasper, G. & Hunklinger, S. Erratum: Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules. *Phys. Rev. B* **74**, 019902(E)-1 (2006).
- Coslovich, D. & Roland, C. M. Pressure-energy correlations and thermodynamic scaling in viscous Lennard-Jones liquids. *J. Chem. Phys.* **130**, 014508-1–014508-5 (2009).
- Grzybowski, A., Paluch, M., Grzybowska, K. & Haracz, S. Communication: Relationships between intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling in viscous systems. *J. Chem. Phys.* **133**, 161101-1–161101-4 (2010).
- Wojnarowska, Z. *et al.* Study of molecular dynamics of pharmaceutically important protic ionic liquid-verapamil hydrochloride. I. Test of thermodynamic scaling. *J. Chem. Phys.* **131**, 104505-1–104505-14 (2009).
- Casalini, R., Capaccioli, S. & Roland, C. M. What can we learn by squeezing a liquid? *J. Phys. Chem. B* **110**, 11491–11495 (2006).
- Ngai, K. L., Casalini, R. & Roland, C. M. Volume and temperature dependences of the global and segmental dynamics in polymers: functional forms and implications for the glass transition. *Macromolecules* **38**, 4363–4370 (2005).
- Roland, C. M., Hensel-Bielowka, S., Paluch, M. & Casalini, R. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1405–1478 (2005).
- Casalini, R. & Roland, C. M. Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics. *Phys. Rev. E* **69**, 062501-1–062501-3 (2004).
- Dreyfus, C., Le Grand, A., Gapinski, J., Steffen, W. & Patkowski, A. Scaling the α -relaxation time of supercooled fragile organic liquids. *Eur. Phys. J. B* **42**, 309–319 (2004).
- Pawlus, S. *et al.* Temperature and volume effects on the change of dynamics in propylene carbonate. *Phys. Rev. E* **70**, 061501-1–061501-4 (2004).
- Roland, C. M., Bair, S. & Casalini, R. Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids. *J. Chem. Phys.* **125**, 124508-1–124508-8 (2006).
- Casalini, R. & Roland, C. M. Scaling of the supercooled dynamics and its relation to the pressure dependences of the dynamic crossover and the fragility of glass formers. *Phys. Rev. B* **71**, 014210-1–014210-10 (2005).
- Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proc. Phys. Soc.* **43**, 461–482 (1931).
- Tölle, A. Neutron scattering studies of the model glass former ortho-terphenyl. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1473–1532 (2001).

20. Dreyfus, C. *et al.* Temperature and pressure study of Brillouin transverse modes in the organic glass-forming liquid ortho-terphenyl. *Phys. Rev. E* **68**, 011204-1–011204-11 (2003).
21. Roland, C. M. & Casalini, R. Comment on: “Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glass forming liquids” [*J. Chem. Phys.* **120**, 6135 (2004)]. *J. Chem. Phys.* **121**, 11503 – 11504 (2004).
22. Paluch, M., Roland, C. M., Casalini, R., Meier, G. & Patkowski, A. The relative contributions of temperature and volume to structural relaxation of van der Waals molecular liquids. *J. Chem. Phys.* **118**, 4578–4582 (2003).
23. Alba-Simionesco, C., Cailliaux, A., Alegria, A. & Tarjus, G. Scaling out the density dependence of the α relaxation in glass-forming polymers. *Europhys. Lett.* **68**, 58–64 (2004).
24. Fragiadakis, D., Casalini, R., Bogoslovov, R. B., Robertson, C. G. & Roland, C. M. Dynamic heterogeneity and density scaling in 1,4-Polyisoprene. *Macromolecules* **44**, 1149–1155 (2011).
25. Roland, C. M. & Casalini, R. Effect of hydrostatic pressure on the viscoelastic response of polyuria. *Polymer* **48**, 5747–5752 (2007).
26. Casalini, R. & Roland, C. M. Scaling of the segmental relaxation times of polymers and its relation to the thermal expansivity. *Colloid Polym. Sci.* **283**, 107–110 (2004).
27. Pawlus, S., Sokolov, A. P., Paluch, M. & Mierzwa, M. Influence of pressure on chain and segmental dynamics in polyisoprene. *Macromolecules* **43**, 5845–5850 (2010).
28. Paluch, M. *et al.* Relationship between intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling for a supercooled ionic liquid. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 987–992 (2010).
29. Pedersen, U. R., Bailey, N. P., Schröder, T. B. & Dyre, J. C. Strong pressure-energy correlations in van der Waals liquids. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015701-1–015701-4 (2008).
30. Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N., Schröder, T. B. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. I. Results from computer simulations. *J. Chem. Phys.* **129**, 184507-1–184507-13 (2008).
31. Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N., Schröder, T. B. & Dyre, J. C. Pressure-energy correlations in liquids. II. Analysis and consequences. *J. Chem. Phys.* **129**, 184508-1–184508-20 (2008).
32. Coslovich, D. & Roland, C. M. Thermodynamic scaling of diffusion in supercooled Lennard-Jones liquids. *J. Phys. Chem. B* **112**, 1329–1332 (2008).
33. Schröder, T. B., Pedersen, U. R., Bailey, N. P., Toxvaerd, S. & Dyre, J. C. Hidden scale invariance in molecular van der Waals liquids: A simulation study. *Phys. Rev. E* **80**, 041502-1–041502-6 (2009).
34. Hoover, W. G. & Rossj, M. Statistical theories of melting. *Contemp. Phys.* **12**, 339–356 (1971).
35. Richert, R. & Angell, C. A. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J. Chem. Phys.* **108**, 9016–9026 (1998).
36. Casalini, R., Capaccioli, S., Lucchesi, M. & Rolla, P. A. Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model. *Phys. Rev. E* **63**, 031207-1–031207-6 (2001).
37. Grzybowski, A., Grzybowska, K., Paluch, M., Swiet, A. & Koperwas, K. Density scaling in viscous systems near the glass transition. *Phys. Rev. E* **83**, 041505-1–041505-7 (2011).
38. Grzybowski, A., Paluch, M. & Grzybowska, K. Consequences of an equation of state in the thermodynamic scaling regime. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7419–7422 (2009).
39. Grzybowski, A., Haracz, S., Paluch, M. & Grzybowska, K. Density scaling of supercooled simple liquids near the glass transition. *J. Phys. Chem. B* **114**, 11544–11551 (2010).
40. Grzybowski, A., Koperwas, K. & Paluch, M. Scaling of volumetric data in model systems based on the Lennard-Jones potential. *Phys. Rev. E* **86**, 031501-1–031501-9 (2012).
41. Grzybowska, K., Grzybowski, A., Pawlus, S., Pionteck, J. & Paluch, M. Role of entropy in the thermodynamic evolution of the time scale of molecular dynamics near the glass transition. *Phys. Rev. E* **91**, 062305-1–062305-13 (2015).
42. Alba-Simionesco, C. & Tarjus, G. Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers: A scaling hypothesis and its consequences. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4888–4894 (2006).
43. Sengupta, S., Schröder, T. B. & Sastry, S. Density-temperature scaling of the fragility in a model glass-former. *Eur. Phys. J. E* **36**, 141-1–141-11 (2013).
44. Johari, G. P. On the entropy equations for a liquid's relaxation time at high pressures. *J. Chem. Phys.* **119**, 635–637 (2003).
45. Paluch, M., Grzybowska, K. & Grzybowski, A. Effect of high pressure on the relaxation dynamics of glass-forming liquids. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205117-1–205117-12 (2007).
46. Floudas, G., Paluch, M., Grzybowski, A. & Ngai, K. *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*, Chap. 2, (Series: *Advances in Dielectrics*, Series Editor: Friedrich, Kremer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011).
47. Paluch, M. *et al.* General rules prospected for the liquid fragility in various material groups and different thermodynamic conditions. *J. Chem. Phys.* **141**, 134507-1–134507-7 (2014).
48. Xia, X. & Wolynes, P. G. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 2990–2994 (2000).
49. Xia, X. & Wolynes, P. G. Microscopic theory of heterogeneity and nonexponential relaxations in supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5526–5529 (2001).
50. Hall, R. W. & Wolynes, P. G. Intermolecular forces and the glass transition. *J. Phys. Chem. B* **112**, 301–312 (2008).
51. Casalini, R. & Roland, C. M. Effect of entropy on the dynamics of supercooled liquids: new results from high pressure data. *Phil. Mag.* **87**, 459–467 (2007).
52. Casalini, R. & Roland, C. M. Entropy basis for the thermodynamic scaling of the dynamics of *o*-terphenyl. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205118-1–205118-8 (2007).
53. Casalini, R. & Roland, C. M. Determination of the thermodynamic scaling exponent for relaxation in liquids from static ambient-pressure quantities. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 085701-1–085701-5 (2014).

Acknowledgements

E.M., A.G., K.G. and M.P. are grateful for the financial support from the Polish National Science Center based on Decision No. DEC-2012/04/A/ST3/00337 within the program MAESTRO 2.

Author Contributions

E.M., A.G. and M.P. designed and developed the theoretical AG(T, V) model, implemented the model and performed calculations, analyzed the experimental data, discussed the results, wrote, reviewed and approved the main manuscript text and produced the figures. K.G., S.P. and J.P. performed the experiments, contributed to data analysis and discussions, commented and approved the final manuscript.

Additional Information

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

How to cite this article: Masiewicz, E. *et al.* Adam-Gibbs model in the density scaling regime and its implications for the configurational entropy scaling. *Sci. Rep.* **5**, 13998; doi: 10.1038/srep13998 (2015).



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

5.3. ARTYKUŁ NAUKOWY A3

TYTUŁ:

**TEMPERATURE–VOLUME ENTROPIC MODEL FOR VISCOSITIES AND
STRUCTURAL RELAXATION TIMES OF GLASS FORMERS**

AUTORZY:

E. Masiewicz, A. Grzybowski, A. P. Sokolov, M. Paluch

REFERENCJA:

The Journal of Physical Chemistry Letters 3, 2643–2648 (2012)

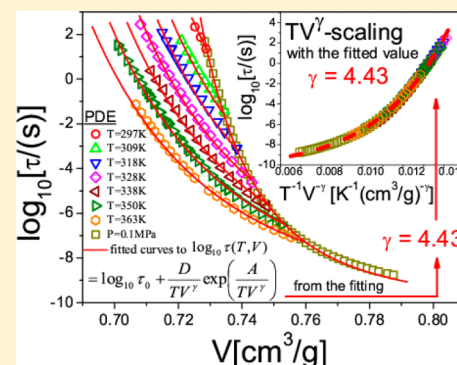
Temperature–Volume Entropic Model for Viscosities and Structural Relaxation Times of Glass Formers

E. Masiewicz,[†] A. Grzybowski,^{†,*} A. P. Sokolov,[‡] and M. Paluch^{†,‡}

[†]Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

[‡]Department of Chemistry, University of Tennessee Knoxville, Tennessee 37996, United States

ABSTRACT: In this Letter, an entropic model recently formulated by Mauro et al. for the temperature dependence of viscosity in glass-forming materials is generalized to describe the temperature–volume dependences of viscosities and structural relaxation times near the glass transition. It is found that the generalization shows limitations of its temperature precursor. The extended model describes well the structural dielectric relaxation times $\tau_\alpha(T, V)$ of supercooled van der Waals liquids. The obtained results are discussed in the context of the thermodynamic scaling law for molecular dynamics of viscous systems.



SECTION: Glasses, Colloids, Polymers, and Soft Matter

The glass formation is still one of the most intriguing and challenging problems of condensed matter physics.^{1–5} The temperature evolution of the molecular dynamics upon approaching the glass-transition temperature, T_g , is of special interest. From numerous experimental studies, it is known that the temperature dependence of the structural relaxation times, τ_α , gradually deviates from a simple Arrhenius law with decreasing T toward the glass transition. The non-Arrhenius dependence of τ_α is regarded as one of the most characteristic features of molecular dynamics in glass-forming liquids. For many decades, much attention has been given to quantify this behavior in a simple analytic way. Several equations describing the temperature dependence of the α -relaxation process have been proposed in literature. A comparison of the different equations describing the relaxation time as a function of T has been recently published.^{6,7} Among them, the Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) equation^{8–10} is the most popular

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

where τ_0 is the limiting value at high temperatures and B and T_0 are fitting parameters. The applicability of VFT law is usually limited to a narrow temperature range. VFT equation suggests a divergence of τ_α at a finite temperature T_0 . This fact has been thoroughly discussed by Hecksher et al.,¹¹ who have concluded that there is no experimental basis to justify such a divergence convincingly. The authors even suggest that theories not predicting a dynamic divergence of the VFT form should be focused on in search of the correct theory for ultraviscous liquid dynamics.

The phenomenological VFT law can be derived from both free-volume- and entropy-based models. Recently, it has been implied^{6,7} that the models describing the behavior of structural relaxation times in terms of the configurational entropy might be more appropriate than those originated from the free-volume concept. In particular, two entropy-based models, that is, Adam–Gibbs (AG) (eq 2)^{12–14} and Avramov (eq 3),^{15–20} have attracted much interest in the last decades

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{C_{AG}\Delta\mu}{TS_c}\right) \quad (2)$$

and

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left\{\ln\left(\frac{\tau_r}{\tau_0}\right) \exp\left[\frac{2(S - S_r)}{ZR}\right]\right\} \quad (3)$$

where C_{AG} is a material constant, $\Delta\mu$ is the free energy barrier for rearrangement, S_c is the configurational system entropy, τ_0 is pre-exponential factor, Z is a degeneracy number and R is gas constant, S is the system entropy, and S_r and τ_r are, respectively, the system entropy and the system temperature at a reference state, which is usually chosen at the glass transition.

Very recently, another three-parameter entropy-based equation has been derived by Mauro et al.²¹

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{K}{T} \exp\left(\frac{C}{T}\right)\right] \quad (4)$$

Received: August 10, 2012

Accepted: September 4, 2012

Published: September 4, 2012

here K and C are parameters related to activation energy and energy difference between configurational states, respectively. The Mauro model has been originally shown to portray successfully the temperature dependence of viscosity of various glass-forming systems. According to Mauro et al.,²¹ their equation provides a better description of the experimental data than VFT or Avramov models. The discrepancies among tested equations were noted when they were used to fit high-temperature viscosity data and then extrapolated to predict the 10^{11} Pa·s isokom temperature. This new equation was also tested by Lunkenheimer et al.²² for dielectric α -relaxation times, τ_ω measured in a very broad range of temperatures. As a result, they again found a fairly good agreement between experimental data and the eq 4. Similar conclusions have been recently drawn by Martinez-Garcia et al.⁷ from its comparative test with previous models by using experimental data for different kinds of glass formers, although the authors found that eq 4 implies a crossover; that is, experimental data require fitting to eq 4 separately in two different temperature ranges to describe satisfactorily the whole experimental dependence $\tau_\alpha(T)$ in the case of some materials. Therefore, the equation proposed by Mauro et al. can be considered to be a good alternative to other existing models.

Because viscosity as well as the structural α -relaxation times of supercooled liquids can be altered not only by temperature but also by applying pressure, it is natural to ask how the effect of compression should be incorporated into the Mauro model. Moreover, a generalization of the model to the additional thermodynamic variable might be crucial for testing its validity. This is because instead of a single curve of τ_α versus temperature, a 2D surface of experimental points, $\tau_\alpha(T, P)$, has to be portrayed. Under isothermal conditions, the compression of a liquid leads to slowing down of molecular dynamics due to an increase in molecular packing. Consequently, to study the role played by molecular packing in the behavior of molecular dynamics, it is more convenient to analyze a combined temperature and volume dependence of τ_α . In this Letter, we propose an extension of Mauro model that can describe the effect of density changes on the behavior of τ_α . We show that the extended model describes well the dielectric relaxation times, $\tau_\alpha(T, V)$.

The Mauro model starts with the well-known relationship between τ_α or viscosity (η) and the configurational entropy (S_c) established within the AG theory

$$\log_{10} \eta(x, T) = \log_{10} \eta_\infty(x) + \frac{B(x)}{TS_c(x, T)} \quad (5)$$

Here $B(x)$ is an effective activation barrier and x is a composition. The configurational entropy $S_c(x, T)$ was modeled by using the constraint theory²³ and the analysis of energy landscape.²⁴ Using this approach, the authors of ref 21 derived the following expression

$$S_c(x, T) = f(x, T) Nk \ln \Omega \quad (6)$$

In a simple two-state system, the topological degrees of freedom per atom can be written as follows

$$f(x, T) = 3 \exp\left(-\frac{H(x)}{kT}\right) \quad (7)$$

Here $H(x)$ is the energy difference between two states. By defining $K(x) = B(x)/3Nk \ln \Omega$ and $C(x) = H(x)/k$, where k is the Boltzmann constant and Ω is the number of degenerate

configurations per floppy mode, they finally derived three-parameter equation for viscosity

$$\log_{10} \eta(x, T) = \log_{10} \eta_\infty(x) + \frac{K(x)}{T} \exp\left(\frac{C(x)}{T}\right) \quad (8)$$

This equation successfully describes both viscosity and dielectric relaxation time data by using only three fitting parameters: K , C , and η_∞ (or τ_0 in case of eq 4). It is known, however, that cooling the system toward the glass transition at constant pressure (usual experiments) has two effects – decrease in thermal energy and also decrease in volume (increase in density).²⁵ Therefore, the energetic parameters $B(x)$ and $H(x)$ in general should also depend on volume. This effect is not taken into account in the model proposed in ref 21. Herein we suggest a modification of eq 8 to introduce a new thermodynamic variable, which is the system volume, V . This modified equation is expected to describe combined temperature and volume dependences of the structural relaxation times (or viscosities).

As a starting point of our approach, we consider first the effect of compression on an effective activation barrier, $B(x)$. According to the AG theory, $B = s_c^* \Delta\mu$, where s_c^* is the critical entropy and $\Delta\mu$ is the potential energy barrier hindering the transition to a new configuration. It has been already pointed out by Johari²⁶ that $\Delta\mu$ is pressure-dependent. Consequently, the increase in density leads to an increase in the energy barrier. Alba-Simionesco and Tarjus have argued²⁷ that the activation barrier in the AG model can be scaled in terms of density ρ , for example, by the proportionality, $B(x) \sim \rho^\gamma$, if τ_α or η can be scaled in terms of ρ^γ/T , where γ is a material constant. The authors relate the scaling exponent γ to one-third of the exponent of the repulsive part of the short-range effective intermolecular potential. This interpretation is based on previous hypotheses,^{28–32} according to which an repulsive inverse power law potential is responsible for so-called thermodynamic scaling of molecular dynamics near the glass transition, that is, τ_α or η given by a function of only ρ^γ/T . Theoretical grounds for this idea have been widely discussed most often independently of the AG model, intensively exploiting molecular dynamics simulations.^{33–39} Therefore, to capture this density dependence of the energy barrier $B(x)$, we postulate to exploit the following relationship, which is based on the effective exponent of the repulsive interactions

$$B(x, V) \cong b(x) \left(\frac{V_r}{V}\right)^\gamma \quad (9)$$

It is obvious that the energy difference between two states $H(x)$ should depend not only on x but also on V . Consequently, we can assume similar relationship to describe the effect of volume on $H(x)$

$$H(x, V) = A_H(x) \left(\frac{V_r}{V}\right)^\gamma \quad (10)$$

where V_r is the volume at a reference state, A_H (and b in the eq 9) denotes a material constant that has energy units, and the exponent γ is also a material constant. The above equation is similar to that previously proposed by some of us^{19,20} to quantify volume dependences of the energy barrier for molecular hopping in the case of the Avramov model. Using this assumption one can rewrite $f(x, T, V)$ as follows

$$f(x, T, V) = 3 \exp \left[-\frac{A_H(x)}{kT} \left(\frac{V_r}{V} \right)^\gamma \right] \quad (11)$$

Thus, we find that the configurational entropy given by eq 6 is a function of the scaling variable $\Gamma = T^{-1}V^{-\gamma}$, which is also in accord with the previous suggested way²⁷ to develop the AG model and follows the previously demonstrated density scaling of entropy.^{40,41} Consequently, the original Mauro model (eq 8) can be generalized by using eqs 9 and 11. Defining new constants $D(x) = b(x)V_r'/3Nk \ln \Omega$ and $A(x) = A_H(x)V_r'/k$, we finally derive the expression for structural relaxation time τ (or viscosity η) as a function of temperature T and volume V

$$\log_{10} \tau(x, T, V) = \log_{10} \tau_0 + \frac{D(x)}{TV^\gamma} \exp \left(\frac{A(x)}{TV^\gamma} \right) \quad (12)$$

The next task is to perform the test of validity of the proposed extended version of the Mauro model for structural relaxation times (eq 12). To check the validity of the modified Mauro model for description of the experimental data, we focus on the analysis of the dielectric relaxation times obtained from high-pressure studies. Our analysis was performed on three van der Waals liquids: phenylphthalin-dimethylether (PDE), 1,1'-bis(*p*-methoxyphenyl) cyclohexane (BMPC), and *o*-terphenyl (OTP). The isothermal, pressure-dependent dielectric relaxation times of PDE and BMPC were previously measured by one of us and reported in refs 25 and 42, whereas isobaric data for OTP were obtained by Naoki.⁴³ The PVT data are available for all three materials^{44–46} and have been parametrized^{47–49} by using a recently derived equation of state for viscous liquids.⁴⁷ This allows us to construct 3D plots for experimentally determined relaxation times as a function of T and V . Figure 1

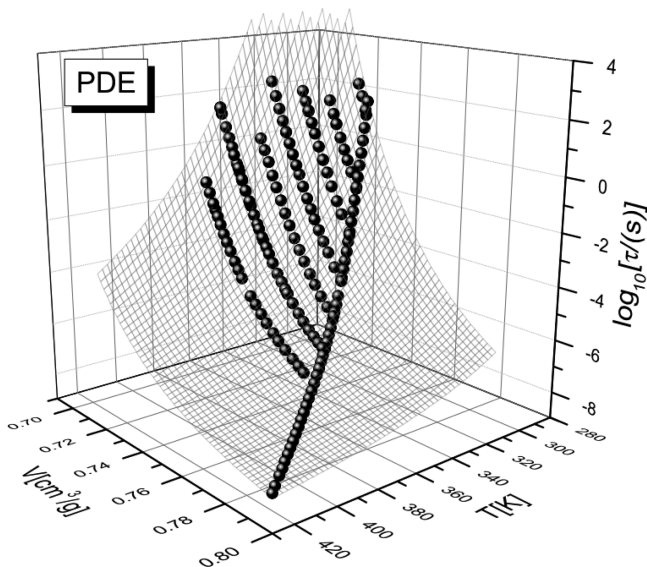


Figure 1. Plot of the structural relaxation times versus temperature and volume, $\tau_a(T, V)$, for PDE. The wire surface results from fitting experimental points to eq 12.

presents an example of such a plot for PDE. The experimental data (Figure 1) were fitted to eq 12, and the fit results (represented by a surface) agree well with experimental points. This global fit analysis was performed for all three glass-forming liquids, and obtained values of fitting parameters; their standard errors as well as reduced χ^2 are presented in the Table 1. In all cases, the reduced χ^2 values are very small, indicating good

description of the modified Mauro model in the entire temperature–volume space. A comparison of the values of reduced χ^2 obtained by us from fitting experimental data to eq 12 and the temperature–volume version¹⁸ of the Avramov model seems to indicate (see Table 1) that the modified Mauro model provides a slightly worse description of $\tau_a(T, V)$ if τ_a varies over a wide range of decades. It corresponds to the already mentioned similar suggestion⁷ about the temperature precursor of eq 12, but to be confirmed generally it requires further tests by using experimental data for various glass formers from different material groups.

Selected 2D plots representing volume dependences of the dielectric relaxation times (Figures 2a–c) provide another good illustration for the success of the proposed model. The solid lines are generated using eq 12 with values of parameters presented in the Table 1. On closer inspection of the data from Figures 2a,c, however, it can be seen that a fitting curve at ambient pressure deviates slightly from isobaric relaxation times at high temperatures.

It is interesting to note that the values of the parameter γ collected in the Table 1 are in accord with the previous reported values of the scaling exponent in the thermodynamic scaling law for the tested materials,¹⁹ which are also collected in Table 1 for the case of no limitations on fitting ranges differently from those reported in ref 19. Moreover, the analytical form of eq 12 fulfills the hypothesis of the thermodynamic scaling:^{27–39,50–52} $\tau_a = \mathcal{F}(TV^\gamma)$ where γ is a material constant.

There is also another interesting point that needs to be discussed. Under conditions of constant volume, the mathematical form of the derived here relationship is identical to the original Mauro model (eqs 8 and 4 as well). It means that the eqs 8 and 4 derived by Mauro et al.²¹ can be applied only to analysis of the isochoric but not isobaric data. It might be still acceptable to use eqs 4 and 8 to analyze isobaric data of materials that have the ratio of the activation energy at constant volume to the activation energy at constant pressure, E_V/E_p , close to one.⁵⁰ The ratio E_V/E_p quantifies the relative contributions of thermal energy and volume to the temperature dependence of τ_a .⁵⁰ In these materials, the effect of density variations (due to changes of temperature at ambient pressure) on the behavior of structural relaxation can be neglected.

The generalized Mauro model should also predict correctly the variation of fragility with compression. In fact, it is a very useful validity test for any model proposed for description of $\tau_a(T, V)$ dependence. It is known that the fragility value drops with increasing pressure for considered here glass-forming liquids. To check whether these experimental findings can be described by the proposed generalized Mauro model, we need first to derive analytical expression for steepness index (fragility). For this purpose, eq 12 can be represented as follows

$$\log_{10} \tau(x, T, V) = \log_{10} \tau_0 + D_r(x) \frac{T_r V_r^\gamma}{TV^\gamma} \exp \left(A_r(x) \frac{T_r V_r^\gamma}{TV^\gamma} \right) \quad (13)$$

where $D_r(x) = D(x)/T_r V_r'$ and $A_r(x) = A(x)/T_r V_r'$. Then,

$$\log_{10} \tau(x, T, V) = \log_{10} \tau_0 + D_r(x) \frac{\Gamma}{\Gamma_r} \exp \left(A_r(x) \frac{\Gamma}{\Gamma_r} \right) \quad (14)$$

where $\Gamma = T^{-1}V^{-\gamma}$ and we can assume that $\Gamma_r = \Gamma_g$.

Table 1. Best Fit Values of the Modified Mauro Model Parameters According to Equation 12^a

material	modified Mauro model given by eq 12					Avramov TV ⁷ -model	
	$\log_{10} [\tau_0/(s)]$	γ	$D [K \cdot \text{cm}^3/\text{g}^\gamma]$	$A [K \cdot \text{cm}^3/\text{g}^\gamma]$	reduced χ^2	γ	reduced χ^2
PDE	-10.23 ± 0.07	4.43 ± 0.03	39.3 ± 1.9	224.6 ± 4.0	0.01159	4.40 ± 0.02	0.00669
BMPC	-13.99 ± 0.13	7.88 ± 0.09	603.1 ± 21.8	84.1 ± 3.6	0.00715	7.84 ± 0.08	0.00557
OTP	-14.49 ± 0.37	4.40 ± 0.03	387.6 ± 42.6	266.3 ± 24.2	0.00225	4.40 ± 0.03	0.00225

^aValues of the scaling exponent γ and the reduced χ^2 are compared with our previous results¹⁹ from the temperature–volume version¹⁸ of the Avramov model presented herein with no limitations on fitting ranges differently from those reported in ref 19.

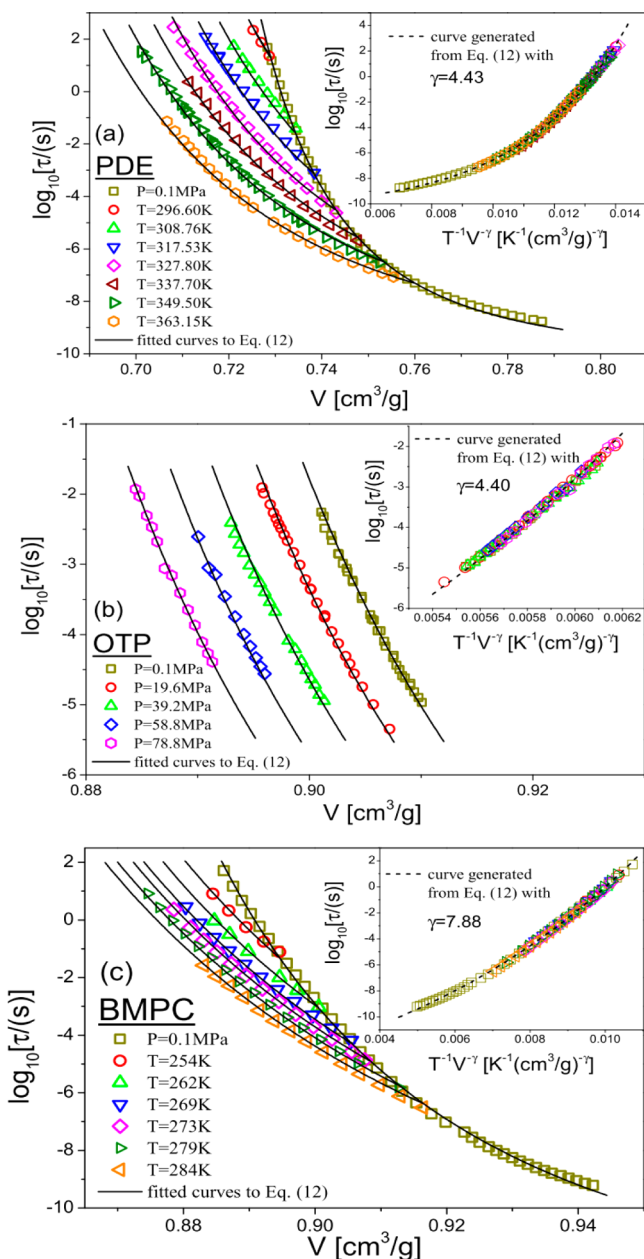


Figure 2. Plot of the volume dependences of structural dielectric relaxation times for PDE (a), OTP (b), and BMPC (c). Solid lines represent the best fits of the experimental points to eq 12. For each material, the inset shows the scaling plot with the value of the scaling exponent γ found from fitting $\log_{10} \tau_a(T, V)$ to eq 12.

If the thermodynamic scaling is valid, then the isobaric fragility parameter can be defined^{51,52} as follows

$$m_p = \left(\frac{d \log_{10} \tau}{d(\Gamma/\Gamma_g)} \right)_P \bigg|_{\Gamma=\Gamma_g} \quad (15)$$

Since^{51,52}

$$m_p = m_V (1 + \gamma T_g \alpha_p(T_g)) \quad (16)$$

where α_p is the isobaric volume expansivity and

$$m_V = \left(\frac{d \log_{10} \tau}{d(\Gamma/\Gamma_g)} \right)_V \bigg|_{\Gamma=\Gamma_g} \quad (17)$$

is the isochoric fragility parameter, the following formula for the isobaric fragility parameter can be derived from eq 14 on the assumption that $\Gamma_r = \Gamma_g$

$$m_p = D_r(x) \exp(A_r(x))(1 + A_r(x))(1 + \gamma T_g \alpha_p(T_g)) \quad (18)$$

It is because

$$\left(\frac{d \log_{10} \tau}{d(\Gamma/\Gamma_g)} \right)_V = D_r(x) \exp\left(A_r(x) \frac{\Gamma}{\Gamma_g}\right) \left(1 + A_r(x) \frac{\Gamma}{\Gamma_g} \right) \quad (19)$$

According to eq 18, the drop in fragility with compression can only result from the decrease in the value of the product $T_g \alpha_p$ because other parameters in this equation are pressure-independent. As shown in the inset to Figure 3, the product $T_g \alpha_p$ is indeed a decreasing function of pressure. Consequently,

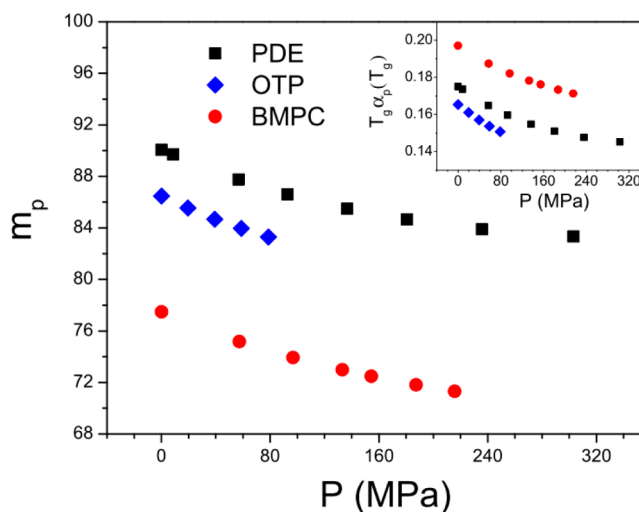


Figure 3. Plot of the pressure dependences of the isobaric fragility for PDE, OTP, and BMPC at $\tau_a = 100$ s. The inset shows the corresponding pressure dependences of the product of the glass-transition temperature and the isobaric volume expansivity.

the generalized Mauro model predicts that PDE, BMPC and OTP will be less fragile at elevated pressure, in agreement with experiment. (See Figure 3.)

The main goal of our Letter was to generalize the original Mauro model to incorporate the important thermodynamic variable – volume. On the basis of simple arguments, we derived a new equation for description of combined temperature and volume dependences of the structural relaxation times. This new equation was tested using prototypical van der Waals liquids. Our analysis shows a satisfactory description of the structural relaxation times in the entire temperature–volume thermodynamic space.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: andrzej.grzybowski@us.edu.pl.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

A.P.S. thanks NSF Polymer program (DMR-1104824) for the financial support. M.P. and A.G. are deeply thankful for the financial support received from the Polish National Science Center (Grant MAESTRO2).

REFERENCES

- (1) Angell, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (2) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. Supercooled Liquids and the Glass Transition. *Nature* **2001**, *410*, 259–267.
- (3) Berthier, L.; Biroli, G.; Bouchaud, J.-P.; Cipelletti, L.; El Masri, D.; L'Hôte, D.; Ladieu, F.; Pierno, M. Accompanying the Glass Transition Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale. *Science* **2005**, *310*, 1797–1800.
- (4) Ottochian, A.; Leporini, D. Universal Scaling between Structural Relaxation and Caged Dynamics in Glass-Forming Systems: Free Volume and Time Scales. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 298–301.
- (5) Puosi, F.; Leporini, D. Spatial Displacement Correlations in Polymeric Systems. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 164901-1–164901-8.
- (6) Drozd-Rzoska, A.; Rzoska, S. J.; Pawlus, S.; Martinez-Garcia, J. C.; Tamarit, J. Ll. Evidence for Critical-Like Behavior in Ultraslowing Glass-Forming Systems. *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 031501-1–031501-8.
- (7) Martinez Garcia, J. C.; Tamarit, J. Ll.; Rzoska, S. J. Enthalpy Space Analysis of the Evolution of the Primary Relaxation Time in Ultraslowing Systems. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024512-1–024512-7.
- (8) Vogel, H. Das Temperatur-Abhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646.
- (9) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- (10) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.
- (11) Hecksher, T.; Nielsen, A. I.; Olsen, N. B.; Dyre, J. C. Little Evidence for Dynamic Divergences in Ultraviscous Molecular Liquids. *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 737–741.
- (12) Adam, G.; Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139–146.
- (13) Casalini, R.; Capaccioli, S.; Lucchesi, M.; Rolla, P. A.; Corezzi, S. Pressure Dependence of Structural Relaxation Time in Terms of the Adam-Gibbs Model. *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 031207-1–031207-6.
- (14) Schwartz, G. A.; Tellechea, E.; Colmenero, J.; Alegria, A. Correlation between Temperature–Pressure Dependence of the α -Relaxation and Configurational Entropy for a Glass-Forming Polymer. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 2616–2621.
- (15) Avramov, I.; Milchev, A. Effect of Disorder on Diffusion and Viscosity in Condensed Systems. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 253–260.
- (16) Avramov, I. Pressure Dependence of Viscosity of Glassforming Melts. *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *262*, 258–263.
- (17) Avramov, I.; Grzybowski, A.; Paluch, M. a New Approach to Description of the Pressure Dependence of Viscosity. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, *355*, 733–736.
- (18) Casalini, R.; Mohanty, U.; Roland, C. M. Thermodynamic Interpretation of the Scaling of the Dynamics of Supercooled Liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 014505-1–014505-9.
- (19) Grzybowski, A.; Paluch, M.; Grzybowska, K.; Haracz, S. Communication: Relationships between Intermolecular Potential, Thermodynamics, And Dynamic Scaling in Viscous Systems. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 161101-1–161101-4.
- (20) Paluch, M.; Haracz, S.; Grzybowski, A.; Mierzwa, M.; Pionteck, J.; Rivera-Calzada, A.; Leon, C. A. A Relationship between Intermolecular Potential, Thermodynamics, and Dynamic Scaling for a Supercooled Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 987–992.
- (21) Mauro, J. C.; Yue, Y. Z.; Ellison, A. J.; Gupta, P. K.; Allan, D. C. Viscosity of Glass-Forming Liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 19780–19784.
- (22) Lunkenheimer, P.; Kastner, S.; Köhler, M.; Loidl, A. Temperature Development of Glassy α -Relaxation Dynamics Determined by Broadband Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*, 051504-1–051504-6.
- (23) Gupta, P. K.; Mauro, J. C. Composition Dependence of Glass Transition Temperature and Fragility. I. A Topological Model Incorporating Temperature-Dependent Constraints. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 094503-1–094503-8.
- (24) Naumis, G. G. Glass Transition Phenomenology and Flexibility: An Approach Using the Energy Landscape Formalism. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4865–4870.
- (25) Paluch, M.; Casalini, R.; Roland, C. M. Relative Contributions of Thermal Energy and Free Volume to the Temperature Dependence of Structural Relaxation in Fragile Glass-Forming Liquids. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 092202-1–092202-3.
- (26) Johari, G. P. On the Entropy Equations for a Liquid's Relaxation Time at High Pressures. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 635–637.
- (27) Alba-Simionesco, C.; Tarjus, G. Temperature versus Density Effects in Glassforming Liquids and Polymers: A Scaling Hypothesis and Its Consequences. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4888–4894.
- (28) Tölle, A. Neutron Scattering Studies of the Model Glass Former ortho-Terphenyl. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1473–1532.
- (29) Casalini, R.; Roland, C. M. Thermodynamical Scaling of the Glass Transition Dynamics. *Phys. Rev. E* **2004**, *69*, 062501-1–062501-3.
- (30) Roland, C. M.; Casalini, R. Scaling of the Segmental Relaxation Times of Polymers and Its Relation to the Thermal Expansivity. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *283*, 107–110.
- (31) Tarjus, G.; Kivelson, D.; Mossa, S.; Alba-Simionesco, C. Disentangling Density and Temperature Effects in the Viscous Slowing down of Glass Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6135–6141.
- (32) Dreyfus, C.; Le Grand, A.; Gapinski, J.; Steffen, W.; Patkowski, A. Scaling the α -Relaxation Time of Supercooled Fragile Organic Liquids. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *42*, 309–319.
- (33) Roland, C. M.; Bair, S.; Casalini, R. Thermodynamic Scaling of the Viscosity of van der Waals, H-Bonded, and Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124508-1–124508-8.
- (34) Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Strong Pressure-Energy Correlations in van der Waals Liquids. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 015701-1–015701-4.
- (35) Bailey, N. P.; Pedersen, U. R.; Gnan, N.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Pressure-Energy Correlations in Liquids. I. Results from Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184507-1–184507-13.

- (36) Bailey, N. P.; Pedersen, U. R.; Gnan, N.; Schröder, T. B.; Dyre, J. C. Pressure-Energy Correlations in Liquids. II. Analysis and Consequences. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 184508-1–184508-20.
- (37) Coslovich, D.; Roland, C. M. Thermodynamic Scaling of Diffusion in Supercooled Lennard-Jones Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1329–1332.
- (38) Coslovich, D.; Roland, C. M. Pressure-Energy Correlations and Thermodynamic Scaling in Viscous Lennard-Jones Liquids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014508-1–014508-5.
- (39) Schröder, T. B.; Pedersen, U. R.; Bailey, N. P.; Toxvaerd, S.; Dyre, J. C. Hidden Scale Invariance in Molecular Van Der Waals Liquids: A Simulation Study. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 041502-1–041502-6.
- (40) Roland, C. M.; Casalini, R. Entropy Basis for the Thermodynamic Scaling of the Dynamics of *o*-Terphenyl. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 205118-1–205118-8.
- (41) Casalini, R.; Roland, C. M. Effect of Entropy on the Dynamics of Supercooled Liquids: New Results from High Pressure Data. *Philos. Mag.* **2007**, *87*, 459–467.
- (42) Hensel-Bielowka, S.; Ziolo, J.; Paluch, M.; Roland, C. M. The Effect of Pressure on the Structural and Secondary Relaxations in 1,1'-Bis(*p*-methoxyphenyl) Cyclohexane. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2317–2323.
- (43) Naoki, M.; Endou, H.; Matsumoto, K. Pressure Effects on Dielectric Relaxation of Supercooled *o*-Terphenyl. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4169–4179.
- (44) Paluch, M.; Casalini, R.; Best, A.; Patkowski, A. Volume Effects on the Molecular Mobility Close to Glass Transition in Supercooled Phenylphthalen-Dimethylether. II. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7624–7630.
- (45) Paluch, M.; Roland, C. M.; Casalini, R.; Meier, G.; Patkowski, A. The Relative Contributions of Temperature and Volume to Structural Relaxation of van der Waals Molecular Liquids. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4578–4582.
- (46) Naoki, M.; Koeda, S. Pressure-Volume-Temperature Relations of Liquid, Crystal, and Glass of *o*-Terphenyl. Excess Amorphous Entropies and Factors Determining Molecular Mobility. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 948–955.
- (47) Grzybowski, A.; Grzybowska, K.; Paluch, M.; Swietly, A.; Koperwas, K. Density Scaling in Viscous Systems near the Glass Transition. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 041505-1–041505-7.
- (48) Grzybowski, A.; Kolodziejczyk, K.; Koperwas, K.; Grzybowska, K.; Paluch, M. Effects of Lowering Temperature and Raising Pressure on the Spatially Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming van der Waals Liquids. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 220201(R)-1–220201(R)-5.
- (49) The fitting values of the parameters of eq 9 in ref 47 found herein for OTP: $A_0 = (0.8940 \pm 0.0006) \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_1 = (6.10 \pm 0.03) \times 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{K})$, $A_2 = (5.49 \pm 0.04) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{K}^2)$, $B_{T_0}(p_0) = (2398 \pm 12) \text{ MPa}$, $b_2 = (4.56 \pm 0.09) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and $\gamma_{\text{EOS}} = 9.97 \pm 0.02$, assuming that $T_0 = 246 \text{ K}$ and $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ in the reference state.
- (50) Roland, C. M.; Hensel-Bielowka, S.; Paluch, M.; Casalini, R. Supercooled Dynamics of Glass-Forming Liquids and Polymers under Hydrostatic Pressure. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1405–1478.
- (51) Casalini, R.; Roland, C. M. Scaling of the Supercooled Dynamics and Its Relation to the Pressure Dependences of the Dynamic Crossover and the Fragility of Glass formers. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 014210-1–014210-10.
- (52) Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. Chapter 2. In *Molecular Dynamics of Glass-Forming Systems: Effects of Pressure*; Kremer, F., Ed.; Advances in Dielectrics Series; Springer-Verlag: Berlin, 2011.

6. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone w okresie studiów doktoranckich prace badawcze dotyczące możliwości sformułowania uniwersalnego opisu dynamiki molekularnej cieczy przechodzących w pobliżu przejścia szklistego, w reprezentacji temperaturowo-objętościowej, zaowocowały powstaniem artykułów naukowych A1-A3, będących podstawą niniejszej rozprawy doktorskiej.

Sformułowanie kompletnej teorii, wyjaśniającej zjawisko gwałtownego wzrostu charakterystycznej skali czasowej dynamiki molekularnej cieczy przechodzących w fazę szklistą, wymaga poszukiwania rozwiązań na etapie budowania modeli fizycznych czy też rozwijania już istniejących, by w jak najlepszy sposób opisać tę niearrheniusowską zależność czasów relaksacji w pełnej przestrzeni termodynamicznej. W artykule A2 zaprezentowano kompletny schemat wyprowadzenia równania, reprezentującego wersję modelu Adama-Gibbsa uogólnioną do zależności temperaturowo-objętościowej. Opierając się na szeroko dyskutowanej w literaturze idei skalowania termodynamicznego, wykazano, że spełnienie założeń prawa skalowania gęstościowego przez strukturalne czasy relaksacji i entropię konfiguracyjną narzuca konieczność uzależnienia stałego parametru oryginalnego modelu Adama-Gibbsa A_{AG} od objętości, uwzględniając tym samym wpływ gęstości na elementarną energię aktywacji. Chcąc zweryfikować model Adama-Gibbsa z punktu widzenia koncepcji skalowania termodynamicznego sformułowano, de facto, dwa alternatywne równania modelu AG(T,V), z których oba z podobną, bardzo dobrą dokładnością odtwarzają charakter ewolucji czasów relaksacji strukturalnej wyznaczonych eksperymentalnie. Niemniej jednak, to analiza przewidywań obu równań w kontekście zdefiniowanych postulatów kruchości w artykule A1, wskazała jednoznacznie, że właściwe równanie uogólnionego modelu AG(T,V) powinno być reprezentowane przez równanie (4.2.4). Pokazano również, że model AG(T,V), w postaci (4.2.4) jest modelem TV^γ -skalującym. Dalsze przeprowadzone badania wykazały, że entropia konfiguracyjna wyznaczona w ramach modelu AG(T,V), bez wcześniejszych założeń czy ograniczeń dla jej formuły (tj. bazując tylko na danych eksperymentalnych), spełnia prawo skalowania gęstościowego, $S_C(T,V) = G(TV^\gamma)$, gdzie wykładnik γ_{S_C} , skalujący entropię konfiguracyjną, jest identyczny z wykładnikiem skalującym strukturalne czasy relaksacji γ_{τ_α} , ($\gamma_{S_C} = \gamma_{\tau_\alpha}$). A co za tym idzie, pokazano, że oryginalnie

wyznaczone czasy relaksacji strukturalnej w funkcji temperatury i ciśnienia, mogą być opisane funkcją pojedynczej zmiennej termodynamicznej identyfikowanej z entropią konfiguracyjną, w sposób $\tau_\alpha = h(S_C)$. Wskazuje to na istotną rolę entropii konfiguracyjnej w ewolucji strukturalnych czasów relaksacji w pobliżu przejścia szklanego.

Dodatkowo, w artykule A3, zaproponowano rozszerzenie trójparametrowego modelu entropowego MYEGA, uwzględniającego wpływ objętości na ewolucję τ_α . Nowe równanie $\tau_{\text{MYEGA}}(T, V)$ w bardzo dobry sposób opisuje zależność temperaturowo-objętościową strukturalnych czasów relaksacji. Wykazano również, że w ramach modelu MYEGA spełnione jest prawo skalowania gęstościowego dla wszystkich przebadanych substancji. Ze względu na powyższy fakt, teoretyczne przewidywania dotyczące prawidłowego odtworzenia zachowania kruchości w danych warunkach termodynamicznych przez model MYEGA(T,V), okazały się być zgodne z wynikami ich eksperymentalnej weryfikacji.

Podsumowując, główny cel badań niniejszej pracy doktorskiej, jakim było sformułowanie nowych równań stanowiących rozszerzenie temperaturowo-objętościowe wybranych modeli entropowych opisujących dynamikę molekularną cieczy przechłodzonych w pobliżu przejścia szklanego oraz sprawdzenie możliwości skalowania termodynamicznego w tych modelach [A2,A3], został w pełni osiągnięty. Poza tym, sformułowane uniwersalne reguły kruchości [A1], stały się kompletnym narzędziem do analizy dynamiki molekularnej cieczy przechłodzonych, pozwalając tym samym na weryfikację nowych równań modeli AG(T,V) i MYEGA(T,V).

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] M.D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel. *Supercooled Liquids and Glasses*. J. Phys. Chem. 100, 13200, (1996).
- [2] J. Rault. *Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation*. J. Non-Cryst. Solids 271, 177 (2000).
- [3] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek. *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*. J. Chem. Phys. 99, 4201 (1996).
- [4] R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nagel, D. L. Price, K. Suzuya, P. Thiyagarajan. *Structural studies of an organic liquid through the glass transition*. J. Chem. Phys. 105, 7783 (1996).
- [5] C. A. Angell. *Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit*. J. Non-Cryst. Solids 102, 205 (1988).
- [6] C. A. Angell. *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems*. J. Non-Cryst. Solids 131-133, 13 (1991).
- [7] G. Adam, J. H. Gibbs. *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*. J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- [8] I. Avramov, A. Milchev. *Effect of disorder on diffusion and viscosity in condensed systems*. J. Non-Cryst. Solids 104, 253 (1988).
- [9] J. C. Mauro, Y. Z. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta, D. C. Allan. *Viscosity of glass-forming liquids*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106, 19780 (2009).
- [10] R. Casalini, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, S. Corezzi. *Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model*. Phys. Rev. E 63, 031207 (2001).
- [11] I. Avramov. *Pressure dependence of viscosity of glassforming melts*. J. Non-Cryst. Solids 262, 258 (2000).
- [12] I. Avramov, A. Grzybowski, M. Paluch. *A new approach to description of the pressure dependence of viscosity*. J. Non-Cryst. Solids 355, 733 (2009).
- [13] R. Casalini, U. Mohanty, C. M. Roland. *Thermodynamic interpretation of the scaling of the dynamics of supercooled liquids*. J. Chem. Phys. 125, 014505 (2006).
- [14] E. Masiewicz, A. Grzybowski, A. P. Sokolov, M. Paluch, *Temperature–Volume entropic model for viscosities and structural relaxation times of glass formers*. J. Phys. Chem. Lett. 3, 2643 (2012).
- [15] R. Casalini, C. M. Roland. *An equation for the description of volume and temperature dependences of the dynamics of supercooled liquids and polymer melts*. J. Non-Cryst. Solids. 353, 3936 (2007).
- [16] S. Urban, A. Würflinger. *Thermodynamical scaling of the low frequency relaxation time in liquid crystalline phases*. Phys. Rev. E 72, 021707 (2005).
- [17] K. Koperwas, A. Grzybowski, K. Grzybowska, Z. Wojnarowska, J. Pionteck, A. P. Sokolov, M. Paluch. *Pressure coefficient of the glass transition temperature in the thermodynamic scaling regime*. Phys. Rev. E 86, 041502 (2012).

- [18] A. Reiser, G. Kasper, S. Hunklinger. *Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules*. Phys. Rev. B 72, 094204 (2005); A. Reiser, G. Kasper, S. Hunklinger. *Erratum: Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules*. Phys. Rev. B 74, 019902(E) (2006).
- [19] D. Coslovich, C. M. Roland. *Pressure-energy correlations and thermodynamic scaling in viscous Lennard-Jones liquids*. J. Chem. Phys. 130, 014508 (2009).
- [20] A. Grzybowski, M. Paluch, K. Grzybowska, S. Haracz. *Communication: Relationships between intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling in viscous systems*. J. Chem. Phys. 133, 161101 (2010).
- [21] Z. Wojnarowska, M. Paluch, A. Grzybowski, K. Adrjanowicz, K. Grzybowska, K. Kaminski, P. Włodarczyk, J. Pionteck. *Study of molecular dynamics of pharmaceutically important protic ionic liquid-verapamil hydrochloride. I. Test of thermodynamic scaling*. J. Chem. Phys. 131, 104505 (2009).
- [22] R. Casalini, S. Capaccioli, C. M. Roland. *What can we learn by squeezing a liquid?* J. Phys. Chem. B 110, 11491 (2006).
- [23] K.L. Ngai, R. Casalini, C. M. Roland. *Volume and temperature dependences of the global and segmental dynamics in polymers: functional forms and implications for the glass transition*. Macromolecules 38, 4363 (2005).
- [24] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini. *Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure*. Rep. Prog. Phys. 68, 1405 (2005).
- [25] R. Casalini, C. M. Roland. *Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics*. Phys. Rev. E 69, 062501 (2004).
- [26] C. Dreyfus, A. Le Grand, J. Gapinski, W. Steffen, A. Patkowski. *Scaling the α -relaxation time of supercooled fragile organic liquids*. Eur. Phys. J. B 42, 309 (2004).
- [27] S. Pawlus, R. Casalini, C. M. Roland, M. Paluch, S. J. Rzoska, J. Ziolo. *Temperature and volume effects on the change of dynamics in propylene carbonate*. Phys. Rev. E 70, 061501 (2004).
- [28] C. M. Roland, S. Bair, R. Casalini. *Thermodynamic scaling of the viscosity of van der Waals, H-bonded, and ionic liquids*. J. Chem. Phys. 125, 124508 (2006).
- [29] R. Casalini, C. M. Roland. *Scaling of the supercooled dynamics and its relation to the pressure dependences of the dynamic crossover and the fragility of glass formers*. Phys. Rev. B 71, 014210 (2005).
- [30] J. E. Lennard-Jones. *Cohesion*. Proc. Phys. Soc. 43, 461 (1931).
- [31] R. Casalini, C. M. Roland. *Why liquids are fragile?* Phys. Rev. E 72, 031503 (2005).
- [32] M. Paluch, K. Grzybowska, A. Grzybowski. *Effect of high pressure on the relaxation dynamics of glass-forming liquids*. J. Phys.: Condens. Matter 19, 205117 (2007).
- [33] R. L. Cook, H. E. King, C. A. Herbst, D. R. Herschbach. *Pressure and temperature dependent viscosity of two glass forming liquids: Glycerol and dibutyl phthalate*. J. Chem. Phys. 100, 5178(1994).
- [34] R. Richert, C. A. Angell. *Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy*. J. Chem. Phys. 108, 9016 (1998).
- [35] G. P. Johari. *Contributions to the entropy of a glass and liquid, and the dielectric relaxation time*. J. Chem. Phys. 112, 7518 (2000).

- [36] K. Koperwas, A. Grzybowski, K. Grzybowska, Z. Wojnarowska, M. Paluch. *Effects of dynamic heterogeneity and density scaling of molecular dynamics on the relationship among thermodynamic coefficients at the glass transition*. J. Chem. Phys. 143, 024502 (2015).
- [37] A. Grzybowski, K. Grzybowska, M. Paluch, A. Swietly, K. Koperwas. *Density scaling in viscous systems near the glass transition*. Phys. Rev. E 83, 041505(2011).
- [38] C. Alba-Simionesco, G. Tarjus. *Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers: A scaling hypothesis and its consequences*. J. Non-Cryst. Solids 352, 4888 (2006).
- [39] S. Sengupta, T. B. Schrøder, S. Sastry. *Density-temperature scaling of the fragility in a model glass-former*. Eur. Phys. J. E 36, 141 (2013).
- [40] X. Xia, P. G. Wolynes. *Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 97, 2990 (2000).
- [41] X. Xia, P. G. Wolynes. *Microscopic theory of heterogeneity and nonexponential relaxations in supercooled liquids*. Phys. Rev. Lett. 86, 5526 (2001).
- [42] R. W. Hall, P. G. Wolynes. *Intermolecular forces and the glass transition*. J. Phys. Chem. B 112, 301 (2008).
- [43] R. Casalini, C. M. Roland. *Effect of entropy on the dynamics of supercooled liquids: new results from high pressure data*. Phil. Mag. 87, 459 (2007).
- [44] R. Casalini, C. M. Roland. *Entropy basis for the thermodynamic scaling of the dynamics of o-terphenyl*. J. Phys.: Condens. Matter 19, 205118 (2007).
- [45] R. Casalini, C. M. Roland. *Determination of the thermodynamic scaling exponent for relaxation in liquids from static ambient-pressure quantities*. Phys. Rev. Lett. 113, 085701 (2014).
- [46] C.A. Angell. *Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass*. J. Non-Cryst. Solids 73,1 (1985)
- [47] P. Lunkenheimer, S. Kastner, M. Köhler, A. Loidl. *Temperature development of glassy α -relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy*. Phys. Rev. E, 81, 051504 (2010).
- [48] J. C. Martinez Garcia, J. Ll. Tamarit, S. J. Rzoska. *Enthalpy space analysis of the evolution of the primary relaxation time in ultraslowing systems*. J. Chem. Phys., 134, 024512 (2011).
- [49] M. Paluch, R. Casalini, C. M. Roland. *Relative contributions of thermal energy and free volume to the temperature dependence of structural relaxation in fragile glass-forming liquids*. Phys. Rev. B 66, 092202 (2002).
- [50] M. Paluch, S. Haracz, A. Grzybowski, M. Mierzwa, J. Pionteck, A. Rivera-Calzada, C. A. Leon. *A relationship between intermolecular potential, thermodynamics, and dynamic scaling for a supercooled ionic liquid*. J. Phys. Chem. Lett. 1, 987 (2010).